THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Ahsan KHAN

STRUCTURE DE BANDES DU BROMURE CUIVREUX ; APPLICATIONS A L'INTERPRÉTATION DES MESURES SPECTROSCOPIQUES

Soutenue le 8 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. E. DANIEL	Président
F. GAUTIER	Examinateur
J. RINGEISSEN	Examinateur
C. BENOIT A LA GUILLAUME	Examinateur

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Ahsan KHAN

STRUCTURE DE BANDES DU BROMURE CUIVREUX ; APPLICATIONS A L'INTERPRÉTATION DES MESURES SPECTROSCOPIQUES

Soutenue le 8 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	E. DANIEL	Président
	F. GAUTIER	Examinateur
	J. RINGEISSEN	Examinateur
	C. BENOIT A LA GUILLAUME	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1973

President	:	Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents	:	Professeur A.CHAUMONT
		Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général	:	G.KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES - SCIENCES .

Doyens honoraires : A.KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

H.FORESTIER	Chimie générale
J.ROTHE	Physique du Globe
P.LACROUTE	Astronomie
J.H.VIVIEN	Zool.et Embryologie expérimentales
S.GORODETZKY	Physique génér. et Physique nucl.
L.SACKMANN	Mécanique des Fluides
J.BYE	Chimie Physique
M.PEREY	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	Biologie générale
H.BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	Physique générale et Physique corp.
G.MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	Physique du Globe
H.SAUCIER	Minéralogie
R.ROHMER	Chimie minérale
A.GAGNIEU	Botanique
F.STUTINSKY	Physiologie générale
B.WURTZ	Chimie biologique
J.BRENET	Electrochimie
J.P.EBEL	Chimie biologique
G.OURISSON	Chimie
A.COCHE	Physique nucléaire
R.CERF	Physique générale
J.FRENKEL	Mathématiques
A.DELUZARCHE	Chimie
R.ARMBRUSTER	Physique
A.ROCHE	Physique du Globe
L.HIRTH	Microbiologie
A.FUCHS	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	Physique
P.MIALHE	Physiologie animale
D.MAGNAC	Physique
M.DAUNE	Biophysique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
D.BERNARD	Méthode mathémat. dela Physique
E.DANIEL	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	Physique
G.REEB	Topologie
J.WUCHER	Physique
M.BRINI	Chimie
H.DURANTON	Botanique
R.WEISS	Chimie
P.FEDERLIN	Chimie
J.P.SCHWING	Chimie
M.SIESKIN D	Physique
G.MONSONEGO	Physique théorique
C.WIPPLER	Physicochimie des Hts Polymères ind.
G.WEILL	Physique
A.CLAUSS	Chimie
E.FOLLENIUS	Zoologie
J.LUCAS	Géologie
J.J.THIEBOLD	Biologie animale
G.GLAESER	Mathématiques
J.H.WEIL	Chimie biologique
X.FERNIQUE	Mathématiques
F.GAUTIER	Physique
V.AVANISSIAN	Analyse supérieure
F.LACROUTE	Biologie végétale
J.P.EBERHART	Minéralogie
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
F.BECKER	Physique mathématique
Fr.SCHALLER	Biologie générale
Fr.GAULT	Chimie organique
M.GOUNOT	Botanique
J.DEHAND	Chimie minérale
C.GODBILLON	Mathématiques
J.ROUX	Botanique
R.VOLTZ	Physique théorique
A.MICHARD	Géologie
J.J.RIEHL	Chimie
R.GERARD	Mathématiques
M.DAIRE	Chimie phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques

Professeurs associés

A.BANDERET (E.A.H.P.) - H.HAKEN (Phys.) - L.LEITE-LOPEZ (Phys.) - M.HERRERA (Math.) - R. MILNE (Microbiologie).

J. SIMES (Mathématiques) St. RALLIS (Mathématiques)

Professeurs conventionnés

W.MILLER (Chimie) - L.PARKS (Chimie)

... / .....

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
M.GROSMANN	Physique
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie Organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
G.SCHOELLER	Mathématiques
J.FARAUT	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

J.SITTLER	Géologie

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.TAGLANG	Physique
J.P.DONNET	Chimie Physique
R.WEY	Chimie
G.SUTTER	Physique électronique
H.DANAN	Physique
J.STREITH	Chimie
J.MARTINET	Mathématiques
C.SCHIFFMANN	Mathématiques
J.FAURE	Chimie Physique

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	Chimie
M.GROSS	Chimie

Directeurs et Maîtres de Recherche

P.BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique
A.PETROVIC	DR	Médecine
P.REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
H.BRAUN	MR	Phys. corpuscul.
M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.COFFIN	MR	Phys. Nucléaire et corp.
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique Nucléaire
J.DOUBINGER	MR	Geologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E.FRANTA	MR	Physicochimie mol.
J.M.FRIEDT	MR	Physicochi. atom. et ioni.
J.P.RAMIS		Mathématiques Générales
R.FEIDT		Mécanique des Fluides
D.VIAUD		Mathématiques
R.KIRSCH		Zoologie
J.SOMMER		Chimie Appliquée
A.HINSCHBERGER		Chimie Physique
J.BROSSAS		Chimie Macromoléculaire
M.LEROY		Chimie
C.PESKINE		Mathématiques

Maîtres de Conférences associés

P.FELLNER	Biochimie
[illegible]	[illegible]
R.SMYTHE	[illegible] Mathématiques

Chr.WINTER		Physique
Fr.SCHMITT		Physique
A.JAEGLE		Physique
A.KALT		Chimie Physique
R.LUTZ		Mathématiques
J.LAHAYE	MR	Physicochimie ato. - ioni.
B.SIFFERT	MR	Cristallo. et Minéralogie

Mulhouse

G.PERNY	Physique Appliquée
R.MANQUENOUILLE	Mathémat. Appliquées
G.METZGER	Electronique
B.LAVILLE ST-MARTIN	Physique Appliquée
R.STEIN	Phys. Electronique

A.FRIDMANN	MR	Physique Corpusculaire
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.LLORET	MR	Physique Corpusculaire
C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
M.NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M.PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P.SIFFERT	MR	Phys. rayon et Electron. nucl.
Cl.SITTLER	MR	Géologie
M.SUFFERT	MR	Basses Energies
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromolécul.
A.VEILLARD	MR	Chimie
A.WAKSMAN	MR	Biochimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon et Electron. nucl.
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
J.WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch. macromolécul.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure Electronique des Solides (E.R.A. n°100).

Monsieur le Professeur E. Daniel m'a dirigé avec beaucoup de patience tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Gautier dont les conseils m'ont toujours été d'un précieux secours.

Je remercie Monsieur le Professeur C. Benoît à la Guillaume de m'avoir fait le grand honneur de siéger dans ce Jury de Thèse.

Monsieur J. Ringeissen, Maître de recherches au C.N.R.S. du Laboratoire de Spectroscopie a bien voulu me faire bénéficier de ses conseils et préciser certains résultats expérimentaux.

Mes remerciements vont également à Messieurs Riedinger, Demangeat et Parlebas pour les fructueuses discussions.

Je remercie très vivement Monsieur Kaul qui a tracé les dessins.

Enfin, je remercie tout particulièrement Melle Kilian qui a dactylographié cette thèse avec soin et dévouement, ainsi que Monsieur Bernet qui en a assuré l'impression.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION GENERALE ET PLAN DE TRAVAIL	1
Introduction Générale	2
Plan de travail	4
CHAPITRE I : STRUCTURE DE BANDES DU BROMURE CUIVREUX SANS COUPLAGE SPIN-ORBITE	6
I.I INTRODUCTION	7
I.I.1 Choix d'une méthode de calcul de la structure de bandes	7
a) Méthode à partir des premiers principes	7
b) Méthode empirique	7
c) Méthode semi-empirique	8
d) L C A O	8
e) Méthode cellulaire	9
f) APW - KKR	9
g) OPW	10
h) Méthode des pseudopotentiels	10
i) Méthode combinée	11
I.I.2 Structure de bandes du chlorure cuivreux	11
I.I.3 Structure de bandes des Cu Br et Cu I extrapolées à partir des séries isoélectroniques correspondantes	14
I.I.4 Méthode des OPW - semi-empiriques	14

I.II.	BANDES DE VALENCE	16
I.II.1	Structure cristalline et zone de Brillouin du Bromure Cuivreux	16
I.II.2	Détermination du potentiel	18
I.II.3	Fonctions propres	19
I.II.4	Equation Séculaire	20
I.II.5	Matrice d'énergie	22
	a) Self Energie	24
	b) Fonctions atomiques centrées sur deux sites différents	27
I.II.6	Application de la théorie des groupes	27
I.II.7	Résultats du calcul	27
I.III.	BANDES DE CONDUCTIBILITE	33
I.III.1	Potentiel d'un électron de conductibilité	33
I.III.2	Fonctions propres	34
I.III.3	Equation séculaire	35
I.III.4	Convergence	36
I.III.5	Résultats	42
I.IV.	DENSITE D'ETATS DES ELECTRONS DE VALENCE	44

APPENDICES

I.A.	Les fonctions atomiques de Watson et leurs transformées de Fourier	46

I.B. Combinaison linéaires symétrisées des ondes planes 47
1) Au point Γ 47
2) Dans la direction de haute symétrie Δ 50
3) Dans la direction de haute symétrie Σ 53
4) Dans la direction de haute symétrie Λ 55

I.C. Eléments de matrice d'énergie en OPW 58

FIGURES

I.1 Structure des bandes de Cu Cl 12

I.2. Les deux bandes de conductibilité de Cu Cl calculées par la méthode OPW avec 65 ondes planes 13

I.3. Schéma de bandes de Cu Br proposé par Song 13

I.4. Structure cristalline du bromure cuivreux 17

I.5. Zone de Brillouin de la structure à faces centrées 17

I.6. Structure de bandes (sans couplage spin-orbite) de Cu Br dans les directions de haute symétrie 31

I.7. Convergence de la valeur de la représentation Γ_1 par rapport au nombre d'OPW 37

I.8.1 et 2 Les premières deux bandes de conductibilité calculées avec 9 et 15 ondes planes 38

I.8.3 et 4 Les premières deux bandes de conductibilité calculées avec 27 et 51 ondes planes 39

I.8.5 et 6 Les premières deux bandes de conductibilité calculées avec 59 et 65 ondes planes 40

TABLEAUX

I.1. Niveaux d'énergie (en eV) pour quelques points de symétrie élevée (de Cu Br) par Herman et al (1968) 15

I.2. Intégrales d'énergie et de recouvrement 21

I.3. Les matrices $\langle W_n(r) | V(r-Ri) | W_n(r) \rangle$ 23

I.4. Self-Energies 23

I.5. Symétries et dégénérescences pour les représentations aux points de symétrie élevée sur la surface de la zone de Brillouin et au centre 25

I.6. Symétries et dégénérescences pour les représentations sur les trois directions de haute symétrie 26

I.7. Energie de bandes de valence et de conductibilité suivant la direction:

a) Δ 28

b) Λ 29

c) Σ 30

I.8 Niveaux des couches profondes utilisées dans notre calcul 41

CHAPITRE II. EFFET DU COUPLAGE SPIN-ORBITE ET DU CHAMP MAGNETIQUES SUR LES BANDES 61

II.I EFFETS DU COUPLAGE SPIN-ORBITE 62

II.I.1 Introduction 62

II.I.2 Effet du couplage spin-orbite au centre de la zone de Brillouin 64

II.I.3 Effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence suivant les trois directions de haute symétrie 69

II.II. EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE ET CALCUL DES FACTEURS GYROMAGNETIQUES 74

II.II.1 Facteur 'g' d'un électron de conductibilité 74

II.II.2 Effet du champ magnétique sur le sommet de la bande de valence 78

II.III. CONCLUSION 81

APPENDICES

II. Les éléments de matrice de l'hamiltonien avec le couplage spin-orbite 82

II.A Au point Γ 83

II.B Aux points suivant la direction Δ 85

II.C Les éléments de matrice de l'hamiltonien avec le couplage spin-orbite et le champ magnétique au sommet de la bande de valence 90

FIGURES

II.1 Schéma de bandes de valence au point Γ 64

II.2 Effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence 72

II.3 Effet du couplage spin-orbite et du champ magnétique sur le niveau le plus élevé (Γ_{15}) de la bande de valence 80

II.4 Schéma de bandes de valence au point suivant la direction Δ 85

TABLEAUX

Energies des bandes de valence avec le couplage spin-orbite au :

II.1 Centre de la Z.B. 67

II.3 X 70

II.4 K 71

II.5 L 71

II.2 Valeurs des coefficients de normalisation 68

CHAPITRE III : COMPARAISON DE NOTRE CALCUL AVEC LES CALCULS PRECEDENTS ET INTERPRETATIONS DE QUELQUES RESULTATS SPECTROSCOPIQUES 91

III.I. COMPARAISON ENTRE DIFFERENTS CALCULS 92

III.I.1 Comparaison entre les schémas de bandes de Cu Br et de Cu Cl 92
a) bandes de valence 92
b) Bandes de conductibilité 93

III.I.2 Comparaison entre les schémas de bandes de Cu Br calculé et extrapolés 93

III.I.3 Comparaison entre les transitions interbandes de notre calcul et celles calculées par Herman et al (1968) 94

III.II. INTERPRETATION DE QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX 98

III.II.1 Spectre d'absorption dans les régions du visible et de l'ultraviolet 98

III.II.2 Spectre de photo-émission 104

III.II.3 Spectre d'absorption des rayons-X mous 106

III.II.4 Effet du champ magnétique sur le sommet de la bande de valence 108

III.III. CONCLUSION 109

APPENDICE

III. A Energies interbandes 110

FIGURES

Spectre ultraviolet de Cu Br d'après :

III.1 Cardona (1963) et 96

III.2 Ishii et al (1972) 97

III.3 Spectre de photo-émission (d'après Kono et al 1973) de
a) Cu Cl 101
b) Cu Br 102
c) Cu I 103

III.4 Spectre d'absorption des rayons-X mous de Cu Cl (d'après Sato et al 1971) 105

TABLEAUX

III.1 Energies des pics d'absorption 98

III.2 Pourcentage des orbitales p dans la bande de valence la plus élevée 100

III.3 Les positions des 2ième, 3ième et 4ième doublets par rapport au premier doublet d'absorption des rayons-X mous en Cu Cl 107

CHAPITRE IV : EFFETS DE LA DEGENERESCENCE DE LA BANDE DE VALENCE ET L'ABSENCE DE CENTRE DE SYMETRIE SUR LE SPECTRE EXCITONIQUE DU BROMURE CUIVREUX 112

IV.I. RESUME DU TRAVAIL DE BALDERESCHI ET LIPARI 114

IV.I.1 Structure du diamant 116

IV.I.2 Structure de la blende 122

IV.II. MASSE EFFECTIVE DU TROU A Γ_7 DIFFERENTE DE LA MASSE ISOTROPE A Γ_8 124

IV.II.1 Structure du diamant 124

IV.II.2 Structure de la blende 135

IV.III. MASSES EFFECTIVES DES ELECTRONS ET DES TROUS 136

IV.III.1 Calcul des masses effectives 136

IV.III.2 Paramètres des masses effectives a Γ_8 137

IV.IV. ENERGIES DE LIAISON ET ELARGISSEMENT DES SERIES EXCITONIQUES DE Cu Br 141

IV.IV.1 Masse effective du trou en Γ_7 identique à la masse isotrope du trou en Γ_8 142

IV.IV.2 Masse effective du trou à Γ_7 différente de la masse isotrope du trou à Γ_8 144

IV.IV.3 Effet de l'absence de la symétrie d'inversion 146

IV.V. SPECTRE D'ABSORPTION EXCITONIQUE DU BROMURE CUIVREUX 147

IV.V.1 Résultats expérimentaux 147

IV.V.2 Comparaison des calculs théoriques et des données expérimentales 148

IV.VI : DISCUSSION ET CONCLUSION 151

APPENDICE

IV.A Effets de la dégénérescence de la bande de valence et de la différence entre la masse effective du trou à Γ_7 et la masse isotrope du trou à Γ_8 153

FIGURES

IV.1 Schéma de bandes au point Γ 115

IV.2 Niveaux excitonique quand $\bar{\Delta} > 1$ 115

IV.3 Fonctions s_1, s_2, T_1 et T_2 (d'après Baldereschi et Lipari 1971) 121

IV.4 Fonctions γ_1 et γ_2 (d'après Baldereschi et Lipari 1971) 121

IV.5 $s_1(\bar{\Delta}, \beta)$ $\beta = 0.5, 1, 1.5$ 126

IV.6 $s_2(\bar{\Delta}, \beta)$ " 127

IV.7 $T_1(\bar{\Delta}, \beta)$ " 128

IV.8 $T_2(\bar{\Delta}, \beta)$ " 129

IV.9 $\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta)$ " 130

IV.10 $\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta)$ " 131

IV.11 Spectre d'absorption de Cu Br à 4.2°K (d'après Lewonczuk et al 1971) 150

TABLEAUX

IV.1	$s_1(\overline{\Delta},\beta)$ et $s_2(\overline{\Delta},\beta)$	133
IV.2	$T_1(\overline{\Delta},\beta)$ et $T_2(\overline{\Delta},\beta)$	133
IV.3	$\gamma_1(\overline{\Delta},\beta)$ et $\gamma_2(\overline{\Delta},\beta)$	134
IV.4	Paramètres des masses effectives	140
IV.5	Constantes physiques	142
IV.6	$\emptyset$, s_1, s_2, T_1, T_2, γ_1 et γ_2 pour Cu Br quand $\beta = 1$	143
IV.7	Déplacement et élargissement quand $\beta = 1$	143
IV.8	$\emptyset$, s_1, s_2, T_1, T_2, γ_1 et γ_2 pour Cu Br quand $\beta = 0.797$	145
IV.9	Déplacement et élargissement quand $\beta = 0.797$	145

CONCLUSION GENERALE 164

BIBLIOGRAPHIE 167

INTRODUCTION GENERALE

ET

PLAN DE TRAVAIL

INTRODUCTION GENERALE

Les halogénures de cuivre sont des composés rattachés au groupe des semiconducteurs (quatre électrons de valence par atome), qui ont été ces dernières années étudiées expérimentalement par plusieurs groupes de chercheurs. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques dans les domaines :

- du visible (Nikitine 1958, Nikitine 1962, Nikitine et Ringeissen 1965, Coret et al. 1966, Lewonczuk et al. 1971 et Jung et al 1972)
- de l'ultraviolet (Cardona 1963 et Ishii et al 1972)
- des rayons X mous (Bonnelle 1967, Kono et al 1972 et 1973)

Cependant, le calcul de la structure de bandes à partir des premiers principes n'a été fait que pour le chlorure cuivreux (Song 1967 a, Khan 1972 et Calabrese 1973). Pour les deux autres composés (c.à d. le bromure cuivreux et l'iodure cuivreux) nous ne disposons que du calcul semi-empirique à partir de la structure de bandes du chlorure cuivreux (Song 1967 b), ainsi que du calcul par la méthode des ondes planes orthogonalisées (O P W - Orthogonalized Plane Waves) pour quelques points de symétrie élevée sur la surface de la zone de Brillouin (Z.B.) et au centre (Herman et al 1968)

Les raies excitoniques du bromure cuivreux ont été classées en deux séries, appelées série fine et série diffuse par analogie avec les séries de même nom du chlorure cuivreux (Nikitine 1962 et Lewonczuk et al 1971). Mais pour le bromure cuivreux les rôles des deux séries sont inversées par rapport à celles du chlorure cuivreux; donc elles ne peuvent pas être interpretées à l'aide d'un schéma de bandes du bromure cuivreux directement extrapolé à partir de celui du chlorure cuivreux.

Nous nous sommes proposés de calculer la structure de bandes du bromure cuivreux à partir des premiers principes pour mieux expliquer les données expérimentales qui ont beaucoup augmenté ces dernières années. Nous avons employé la méthode des liaisons fortes (T.B. - Tight Binding) pour les bandes de valence et la méthode des ondes planes orthogonalisées pour les bandes de conductibilité (Khan 1973). Ces deux méthodes ont été également employées par Knox et Bassani (1961), Fowler (1963), Bassani, Knox et Fowler (1965) et Song (1967 a) pour les calculs de bandes de Ar, Kr, AgCl et AgBr et CuCl respectivement.

PLAN DE TRAVAIL

Dans le premier chapitre de ce travail nous exposons :

- les méthodes de calcul de bandes
- un résumé de la structure de bandes du chlorure cuivreux calculée par Song (1967 a) et l'extrapolation de ce calcul aux structures des bandes du bromure et de l'iodure cuivreux, ainsi que le calcul de Herman et al (1968) par O P W pour quelques points de symétrie élevées.
- le calcul de bandes de valence sans le couplage spin-orbite du bromure cuivreux par la méthode des liaisons fortes dans les trois directions pricipales de haute symétrie (e.g. $[001]$, $[110]$, $[111]$).
- le calcul de bandes de conductibilité sans couplage spin-orbite de CuBr par la méthode des ondes planes orthogonalisées (suivant les trois directions principales) avec le nombre suffisant d'ondes planes pour que nous obtenions une bonne convergence sans alourdir le calcul.
- le calcul des densités d'états des électrons de valence.

Dans le deuxième chapitre nous étudions :

- l'effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence suivant les trois directions principales de haute symétrie
- l'effet du champ magnétique sur le sommet de la bande de valence et sur le point Γ_1^c et ensuite le calcul des facteurs gyromagnétiques

Dans le troisième chapitre nous comparons notre calcul de structure de bandes du bromure cuivreux avec :

- la structure de bandes du chlorure cuivreux calculée par Song (1967 a)
- la structure de bandes du bromure cuivreux extrapolée à partir de celui du chlorure cuivreux (Song 1967b)

Ensuite dans le même chapitre nous utilisons notre calcul de bandes pour interpréter les résultats expérimentaux:

- spectre d'absorption du bromure cuivreux dans les régions du visible et de l'ultra-violet (Cardona 1963, Lewonczuk et al 1971 et Ishii et al 1972
- spectre de photoémission (Kono et al 1972 et 1973)
- spectre d'absorption des rayons X mous (Sato et al 1971)
- l'effet du champ magnétique sur le sommet de la bande de valence (Wecker 1972)

Le dernier chapitre (IV) sera consacré à l'étude des spectres excitoniques du bromure cuivreux (Lewonczuk et al 1971). Nous nous limiterons pour cette étude aux effets suivants :

- la dégénérescence de la bande de valence
- l'absence de centre de symétrie
- la masse effective du trou à Γ_7 différente de la masse isotrope du trou à Γ_8 et
- l'interaction des états discrets d'une série excitonique avec le continuum de l'autre série

Enfin nous discutons les résultats de notre calcul et donnons une conclusion générale.

CHAPITRE I

STRUCTURE DE BANDES DU BROMURE CUIVREUX SANS COUPLAGE SPIN-ORBITE

I.I - INTRODUCTION

I.II - BANDES DE VALENCE

I.III - BANDES DE CONDUCTIBILITE

I.IV - DENSITE D'ETATS DES ELECTRONS DE VALENCE

I.I - INTRODUCTION

1. Choix d'une méthode de calcul de la structure de bandes.
2. Structure de bandes de CuCl (Song 1967a).
3. Structure de bandes de CuBr et CuI extrapolées.
4. OPW semi-empirique.

I.I.1. Choix d'une méthode de calcul de la structure de bandes

Dans la suite nous nous proposons de rappeler brièvement les méthodes de calcul de bandes et de justifier le choix de la méthode combinée "TB - OPW" pour le calcul de bandes de CuBr.

a) Méthode à partir des premiers principes :

Le calcul de bandes à partir des premiers principes peut être divisé en trois étapes : 1° - choisir le potentiel cristallin physiquement acceptable; 2° - trouver une résolution de l'équation de Schrödinger avec ce potentiel et enfin 3° - comparer les résultats de calcul avec les données expérimentales (Herman et al. 1968). Il se peut que l'on obtienne déjà un bon accord entre les résultats du calcul et les données expérimentales. Dans le cas contraire on essaie d'améliorer la situation par un meilleur choix du potentiel cristallin en corrigeant le potentiel d'échange et en tenant compte des effets relativistes etc....

b) Méthode empirique

Une autre manière de déterminer la structure de bandes est d'employer une méthode empirique. On fait appel aux données expérimentales et on construit un modèle de bandes empirique compatible avec le plus de données expérimentales

possible. Cette méthode est sans doute très commode mais elle présente des désavantages non négligeables. 1) Souvent les données expérimentales ne sont pas suffisamment claires pour permettre une interprétation unique. 2) Cette méthode ne donne pas les vecteurs propres.

c) Méthodes semi-empiriques

Entre ces deux attitudes extrêmes se placent les méthodes semi-empiriques dans lesquelles on utilise seulement des données expérimentales pour lesquelles on a des interprétations théoriques bien claires et établies. A l'aide de ces données on fait le calcul de bandes par la méthode d'interpolation. Ces méthodes évitent les longs calculs pour achever une convergence rapide et elles évitent aussi les erreurs que l'on risque d'introduire dans les méthodes purement empiriques. A l'heure actuelle presque toutes les méthodes que l'on utilise pour le calcul tombent dans cette catégorie.

d) Méthodes des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (LCAO)
Approximation des liaisons fortes (TB- Tight Binding)

L'intuition physique qu'un cristal est formé par un ensemble d'atomes qui sont placés l'un près de l'autre et qui interagissent entre eux est exprimée dans cette méthode. Cette méthode proposée par Bloch (1928) a été souvent utilisée. Elle peut être employée quelque soit la structure cristalline. Cette méthode donne de bons résultats pour les électrons qui sont fortement liés avec leur noyau (Slater 1965) ; pour cette raison on l'appelle l'approximation des liaisons fortes. C'est ainsi que plusieurs auteurs (Wallace 1947, Morita 1949, Casella 1956, Reitz 1957, Howald 1958, Bassani et al. 1965, Kunz et Van Sciver 1966 et Song 1967a) ont réussi à calculer les bandes de valence avec succès.

Par contre les bandes de conductibilité ne peuvent pas souvent être traitées par cette méthode à cause du recouvrement très important entre les atomes voisins (Slater 1965 et Ziman 1971).

e) Méthode cellulaire

Wigner et Seitz (1933, 1934) ont suggéré cette méthode et l'on appliquée au sodium. Elle est adéquate lorsque la cellule atomique, la cellule de Wigner et Seitz, peut être assimilée à une sphère. Les fonctions d'ondes à l'intérieur de ces cellules sont prises comme étant des sommes d' harmoniques sphériques multipliées par des parties radiales que l'on cherche à évaluer. Mais la condition nécessaire à la continuité des fonctions sur les surfaces communes entre cellules adjacentes n'est pas facile à satifaire.

f) Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)-KKR

Cette méthode (APW) a été avancée par Slater (1937). A l'intérieur de la cellule atomique on utilise les fonctions de type de Wigner et Seitz mais à l'extérieur on emploie les ondes planes. La condition pour la continuité est satisfaite automatiquement par les ondes planes qui sont continues entre les deux cellules. Par contre on introduit un certain nombre de paramètres, notamment la valeur moyenne du potentiel entre les sphères atomiques, dont le choix peut être souvent ambigü (Gautier 1967). Wood (1960), Burdick (1963), Matheiss (1962) et Dahl et Switendick (1966) ont utilisé cette méthode de calcul pour différents types de cristaux.

Korringa (1947), Kohn et Rostoker (1954) et Morse (1956) ont suggéré une méthode dans laquelle on utilise les fonctions de Green, d'où son appellation : méthode KKR ou méthode de la fonction de Green. L'essentiel de cette méthode consiste à employer le même type d'ondes que dans la méthode APW à l'intérieur des sphères du potentiel de Muffin-Tin. A l'extérieur on utilise les ondes

diffusées à la place d'ondes planes comme dans le cas de APW.

g) Méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (OPW)

Elle a été suggérée par Herring (1940). Comme pour APW on utilise les ondes planes à l'extérieur des sphères atomiques. Cependant à l'intérieur de l'atome au lieu de résoudre une équation radiale de Schrödinger comme dans les méthodes de APW et KKR, on emploie ici des combinaisons linéaires des fonctions atomiques superposées aux ondes planes étendues à tout l'espace.

Herman (1952), Herman et Callaway (1953) et Herman et al. (1967 et 1968) ont eu souvent recours à cette méthode pour calculer la structure de bandes des semi-conducteurs.

h) Méthode des Pseudopotentiels

Cette méthode a été développée en grande partie par Phillips (1966). L'idée principale exprimée par Ziman (1971) est la suivante : le potentiel d'un ion dans un cristal est considéré comme une boîte noire dont les propriétés intérieures sont ajustées de telle sorte qu'on arrive à reproduire la diffusion à l'extérieur. Autrement dit, les transformées de Fourier du pseudopotentiel sont considérées comme les paramètres à ajuster pour satisfaire les données expérimentales. Cette méthode est très largement utilisée par Brust et al. (1962a et b), Brust (1964) et Cohen et Bergstresser (1966). Phillips et Kleinman (1959), Cohen et Heine (1961), Austin, Heine et Sham (1962) ont tenté de justifier la théorie de la méthode des pseudopotentiels. Dans le cas du bromure cuivreux on ne possède pas de données expérimentales appropriées - à part la largeur de la bande interdite - pour appliquer cette méthode.

i) Méthode combinée

Les méthodes de calcul que nous avons résumées ci-dessus ont certaines limites . Une méthode peut donner un résultat très valable pour un électron de valence, par contre pour un électron de conductibilité la même méthode peut ne pas s'appliquer. C'est pour cette raison qu'assez souvent on utilise plusieurs méthodes (méthodes combinées) pour calculer la structure de bandes. Pour les semi-conducteurs par exemple, la méthode combinée de TB - OPW est employée par plusieurs auteurs (Knox et Bassani 1961, Fowler 1963, Bassani et al. 1965, Song 1967a et Khan 1973). Pour décrire le spectre de dispersion des électrons 's' et 'd' dans les alliages des métaux nobles et de transition, la méthode combinée pseudopotentiel - TB - OPW a été appliquée avec succès (Gautier 1971 et Demangeat et al. 1972).

I.I.2. Structure de bandes du Chlorure Cuivreux

Song (1967a) a calculé la structure de bandes de CuCl en combinant la méthode des liaisons fortes pour les bandes de valence avec celle des ondes planes orthogonalisées pour les bandes de conductibilité.
De son calcul il ressort que :

- La bande de valence la plus élevée, de faible largeur, ($<$ 1 eV) provient des orbitales 3d de cuivre. L'hybridation des orbitales 3d du cuivre et 3p de chlore, qui forment la deuxième bande de valence, est considérable surtout au sommet de la bande de valence. Ces deux bandes de valence sont séparées par un intervalle de largeur environ 3 eV.

- Les deux premières bandes de conductibilité sont calculées pour quelques points de symétrie élevée sur la surface de la zone de Brillouin et au centre. Il a fait le calcul avec un nombre d'ondes planes insuffisant pour une bonne convergence. Récemment nous avons amélioré le calcul

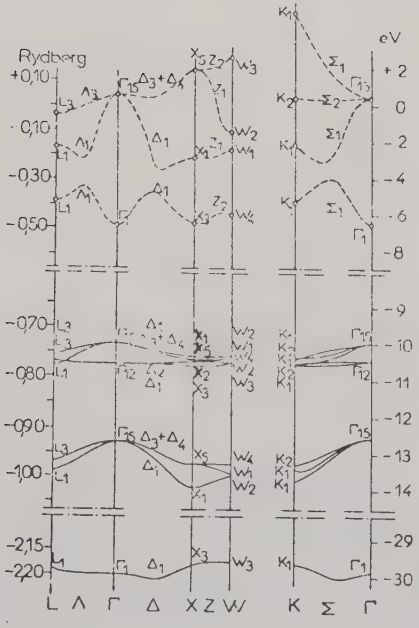


Fig.I.1

Structure des bandes de CuCl
(Song 1967a)

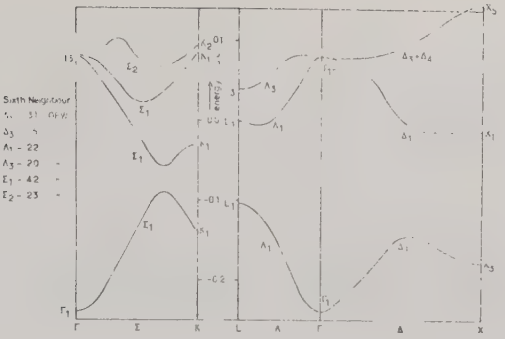


Fig.I.2

Les deux bandes de conductibilité de CuCl calculées par la méthode OPW avec 65 ondes planes (Khan 1972)

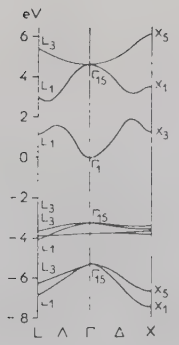


Fig.I.3

Schéma de bandes de CuBr proposé par Song (1967b)

de bandes de conductibilité par OPW en augmentant le nombre d'ondes planes (Khan 1972). Les figures I.1 et I.2 montrent les schémas de bandes de valence et conductibilité calculées par TB - OPW et les schémas de bandes de conductibilité calculées par OPW avec 65 ondes planes.

I.I.3. Structure de bandes des CuBr et CuI extrapolées à partir des séries isoélectroniques correspondantes

Par la méthode d'extrapolation de Hermann (1955) et Callaway (1957), Song (1967b) a calculé les énergies interbandes pour quelques points de symétrie élevée de CuBr et de CuI à partir des données expérimentales des séries isoélectroniques Ge, GaAs, ZnSe (pour CuBr) et GeSn, GaSb, ZnTe (pour CuI). A l'aide de son calcul d'énergies interbandes (très limité) il a essayé de construire les schémas de bandes pour CuBr et CuI qui ressemblent à celle de CuCl. Sur la figure I.3 nous montrons son schéma de bandes proposé pour CuBr. Il nous sera utile pour la comparaison avec notre calcul fait à partir des premiers principes.

I.I.4. Méthode des OPW - semi-empirique

Ainsi que nous avions mentionné plus haut, Hermann et al. (1968) ont appliqué la méthode OPW - semi-empirique sur une gamme de semi-conducteurs. Ils ont également calculé les niveaux d'énergie de CuBr et CuI pour quelques points de symétrie élevée sur la surface de la zone de Brillouin et au centre. Dans le tableau I.1 nous donnons les résultats de leurs calculs pour CuBr.

TABLEAU I.1

Niveaux	Energie (en eV)
Γ_{15}^{c}	9.4
Γ_{1}^{c}	3.0
Cu 3d	0.0
Γ_{15}^{v}	-1.4
X_{3}^{c}	7.4
X_{1}^{c}	5.4
X_{5}^{v}	-2.2
X_{3}^{v}	-3.4
$X_{1}^{c} - X_{5}^{v}$	7.8
L_{3}^{c}	9.7
L_{1}^{c}	5.9
L_{3}^{v}	-1.5
L_{1}^{v}	-3.6
$L_{3}^{c} - L_{3}^{v}$	11.2
$L_{1}^{c} - L_{3}^{v}$	7.2

Les niveaux d'énergie (en eV) pour quelques points de symétrie élevée (de CuBr) par Hermann et al. (1968). Les indices v et c indiquent les bandes de valence et de conductibilité.

I.II. Bandes de valence

1. Structure cristalline et Z.B. du bromure cuivreux
2. Détermination du potentiel
3. Fonctions propres
4. Equation séculaire
5. Matrices d'énergie
6. Théorie des groupes
7. Résultats

I.II.1. Structure cristalline et Zone de Brillouin du Bromure Cuivreux

Le bromure cuivreux cristallise en trois formes particulières. Les trois phases sont appelées α, β et γ (Krug et al 1952). Au dessous de la température 664°K il se trouve dans la phase γ (structure de la blende). Entre 664°K et 743°K il est dans la phase β (structure de la Wurtzite); et enfin au dessus 743°K il a une structure assez compliquée (phase α). Nous sommes concernés par la structure stable qui est réalisée aux températures inférieures à 664°K. La structure de blende du bromure cuivreux est représentée sur la figure I.4. Un atome de brome se trouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes de cuivre et inversement. Cette structure appartient au groupe spatial symmorphique T_d^2 ou F $\bar{4}$3m. Ce réseau est pratiquement celui du type diamant, à cette différence près que les deux sous réseaux à faces centrées cubique sont constitués d'ions d'espèces chimiques différentes. La zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées est représentée par la

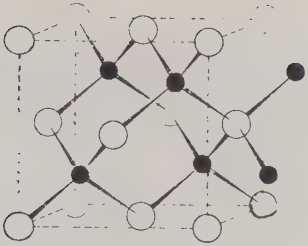


Fig.I.4

Structure cristalline du bromure cuivreux

Cu

Br

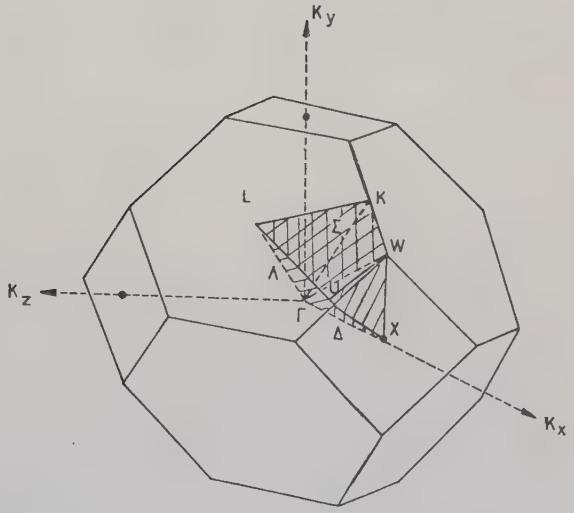


Fig.I.5

Zone de Brillouin de la structure à faces centrées

figure I.5. La partie hachurée est 1/48e de cette zone que nous utiliserons plus loin (chapitre II) pour le calcul des densités d'états. Le paramètre de maille de CuBr est : a = 10.72 u.a. (Born et Huang 1968) - 1 u.a. = 0.529 Å

I.II.2. Détermination du potentiel

Nous avons utilisé la méthode des liaisons fortes pour calculer les bandes de valence qui proviennent des couches complètes 3d de Cu^{+} et 4s - 4p de Br^{-}. L'emploi de cette méthode est justifiée en raison du caractère fortement ionique de CuBr dont les électrons de valence sont concentrés autour de chaque ion.

L'hamiltonien d'un électron de valence (en u.a) s'écrit :

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_i V(r-Ri) \qquad \text{I.1.}$$

V(r-Ri) est le potentiel créé par un ion situé au site Ri.

Nous avons calculé le potentiel atomique à l'aide des fonctions atomiques de Watson (1959) pour Cu^{+} et de Watson et Freeman (1961) pour Br^{-} en supposant implicitement que l'ionicité de CuBr était égale à l'unité. Nous avons négligé le terme d'échange entre un électron de valence et les électrons appartenant à d'autres ions. L'effet d'échange entre les électrons appartenant au même ion est implicitement inclu dans l'énergie atomique de Hartree-Fock. Cette approximation est justifiée en raison du caractère fortement ionique de CuBr.

Le potentiel atomique s'écrit (en u.a) :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int_0^\infty \frac{\rho(r')}{|r-r'|}\, d^3r' \qquad \text{I.2}$$

Z est la charge nucléaire; $\rho(r')$ est la densité de la charge électronique au point r'.

Exprimant $\rho(r')$ en terme des fonctions atomiques nous obtenons :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{nl} 2(2l+1)\left[\frac{1}{r}\int_0^r |U_{nl}(r')|^2\, dr' + \int_r^\infty \frac{|U_{nl}(r')|^2}{r'}\, dr'\right] \qquad (I.3)$$

n et l sont les nombres quantiques habituels et $U_{nl}(r)$ est la partie radiale normalisée des fonctions de Watson (1959) et Watson et Freeman (1961). Nous avons calculé les potentiels atomiques créés autour des ions Cu^+ et Br^- pour plusieurs points à l'aide de l'expression I.3. Pour ces valeurs numériques nous avons cherché les meilleures représentations analytiques.
Les expressions ainsi obtenues sont :

$$V_{Cu^+}(r) = -\frac{1}{r} - \frac{28\, e^{-3r}}{r} \qquad (I.4)$$

et $$V_{Br^-}(r) = \frac{1}{r} - \frac{19.35\, e^{-1.5r}}{r} - \frac{9.73\, e^{-3r}}{r} - \frac{9.03\, e^{-25r}}{r} \qquad (I.5)$$

Ces expressions I.4 - 5 montrent bien qu'à partir d'une distance d'environ 3 u.a. les potentiels sont presque entièrement ioniques et donc il suffira d'ajouter la correction de Madelung pour les grandes distances.

I.II.3. Fonctions propres

Les fonctions propres de l'hamiltonien I.1 sont les combinaisons linéaires des fonctions de Bloch $\phi_m(\bar{k},\bar{r})$ provenant des couches atomiques 4s, 4p de Br^- et 3d de Cu^+.

$$\psi(\bar{k},\bar{r}) = \sum_m a_m(\bar{k})\, \phi_m(\bar{k},\bar{r}) \qquad (I.6)$$

les fonctions de Bloch $\phi_m(\bar{k},\bar{r})$ s'écrivent en termes des combinaisons linéaires des fonctions atomiques.

$$\phi_m(\bar{k},\bar{r}) = \left[NO_m(k)\right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\bar{R}j} e^{i\bar{k}.\bar{R}j}\ W_m(\bar{r}-\bar{R}j) \qquad \text{I.7}$$

$\left[NO_m(k)\right]^{-\frac{1}{2}}$ est le facteur de normalisation, N les nombres d'atomes par maille, $W_m(\bar{r}-\bar{R}j)$ sont les fonctions de Watson centrées sur le site $\bar{R}j$. Elles sont écrites sous la forme d'une somme des plusieurs STO (Slater Type Orbitals). Ces fonctions et leurs transformées de Fourier sont données dans l'appendice I.A.

I.II.4 Equation séculaire

Enfin nous avons calculé les valeurs propres de l'équation de Schrödinger

$$H\ \psi\ (\bar{k},\bar{r}) = E\ (\bar{k})\ \psi\ (\bar{k},\bar{r}) \qquad \text{I.8}$$

à l'aide du déterminant séculaire :

$$\det\left|\left|H_{nm}(\bar{k}) - E\ (\bar{k})\ I_{nm}(\bar{k})\right|\right| = 0 \qquad \text{I.9}$$

$$H_{nm}(k) = \left\langle \phi_n(\bar{k},\bar{r}) \middle| H \middle| \phi_m(\bar{k},\bar{r}) \right\rangle \qquad \text{I.10}$$

$$I_{nm}(k) = \left\langle \phi_n(\bar{k},\bar{r}) \middle| \phi_m(\bar{k},\bar{r}) \right\rangle \qquad \text{I.11}$$

$E(\bar{k})$ est la valeur propre.

Utilisant I.7 :

$$I_{nm}(k) = N^{-1}\left[O_n^*(k)\ O_m(k)\right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{R_s,R_l} e^{i\bar{k}.(\bar{R}_s-\bar{R}_l)}$$

$$\times \left\langle W_n(\bar{r}-\bar{R}_s) \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_l) \right\rangle$$

$$= \left[O_n^*(k)O_m(k)\right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\bar{R}j} \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle e^{i\bar{k}.\bar{R}_j}$$

...

TABLEAU 1.2 - Intégrales d'énergie Wnm(Rj) et de recouvrement Snm(Rj) entre les orbitales atomiques 4s, 4p de Br^- et Bd de Cu^+
(énergie en unité atomique)

Symétrie (n,m)	s, s	x, x	x, x	z, z	x, y	s, y	xy, xy	(xy, xy)
Rj = (i,j,k)	(0,0,0)	(0,0,0)	(2,2,0)	(2,2,0)	(2,2,0)	(2,2,0)	(0,0,0)	(2,2,0)
Wnm(Rj)	-1.0000	-0.6174	0.00794	-0.00043	0.01262	0.01991	-0.4724	-0.00174
Snm(Rj)	1	1	0.00901	0.01332	-0.06407	-0.03234	1	0.00189
Symétrie (n,m)	yz, yz	x^2-y^2, x^2-y^2	x^2-y^2, x^2-y^2	x^2-y^2, x^2-y^2	yz, x^2-y^2	xy, s	xy,x	xy, z
Rj = (i,j,k)	(2,2,0)	(0,0,0)	(2,2,0)	(0,2,2)	(0,2,2)	(1,1,1)	(1,1,1)	(1,1,1)
nm(Rj)	0.00016	-0.4672	0.00033	-0.00047	0.00086	-0.00575	0.00855	0.01956
nm(Rj)	-0.00021	1	-0.00046	0.00038	-0.00092	0.01373	-0.01396	-0.03851
Symétrie (n,m)	x^2-y^2, x	xy, xz						
Rj = (i,j,k)	(1,1,1)	(0,2,2)						
Wnm(Rj)	-0.01102	0.00056						
Snm(Rj)	0.02456	-0.00079						

$$= \left[O_n^*(k) O_m(k) \right]^{-\frac{1}{2}} \sum S_{nm}(\bar{R}_j) e^{i\bar{k}.\bar{R}_j} \qquad \text{I.12}$$

$S_{nm}(\bar{R}_j)$ est l'intégrale de recouvrement des fonctions atomiques n et m situées sur l'origine et sur le site $\bar{R}_j$. Cette intégrale à deux centres est très facile à calculer. Ces valeurs sont données dans le tableau I.2 avec les intégrales d'énergie.

I.II.5 Matrices d'énergie

Les matrices d'énergie $H_{nm}(k)$ peuvent être réduites aussi en termes de fonctions atomiques de Watson.

$$H_{nm}(k) = N^{-1} \left[O_n^*(k) O_m(k) \right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{R_s R_l} e^{i\bar{k}.(\bar{R}_s - \bar{R}_l)} \times \left\langle W_n(\bar{r}-\bar{R}_s) \middle| H \middle| W(\bar{r}-\bar{R}_l) \right\rangle$$

$$= \left[O_n^*(k) O_m(k) \right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{R_j} e^{i\bar{k}.\bar{R}_j} \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| H \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle$$

$$= \left[O_n^*(k) O_m(k) \right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{R_j} W_{nm}(\bar{R}_j)\, e^{i\bar{k}.\bar{R}_j} \qquad \text{I.13}$$

$$W_{nm}(\bar{R}_j) = \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| H \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle$$

$$= \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| -\frac{\Delta}{2} + \sum_i V(r-Ri) \middle| W_M(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle$$

$$= \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| -\frac{\Delta}{2} + V(r) + \sum_{i \neq c} V(r-R_i) \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle$$

$$= \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| -\frac{\Delta}{2} + V(r) \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle + \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| \sum_{i \neq b} V(r-R_i) \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle$$

$$= E_n\, S_{nm}(\bar{R}_j) + \left\langle W_n(\bar{r}) \middle| \sum_{i \neq c} V(r-R_i) \middle| W_m(\bar{r}-\bar{R}_j) \right\rangle \qquad \text{I.14}$$

TABLEAU I.3

Les matrices $\langle \omega_n(r) | V(r-Ri) | \omega_n(r) \rangle$

Couche des voisins		1ième	2ième	3ième	4ième	5ième	6ième
Vecteur $\bar{R} = \frac{a}{4}(l,m,n)$		111	220	$\bar{3}\bar{1}\bar{1}$	400	331	422
Nombres des voisins (n)		4	12	12	6	12	24
$\lvert\bar{R}\rvert$	u.a	4.642	7.580	8.890	10.720	11.688	13.121
$1/\lvert\bar{R}\rvert$		0.215	0.132	0.1125	0.0932	0.0855	0.074
$n/\lvert\bar{R}\rvert$		0.860	1.584	1.350	0.559	1.026	1.776
$\langle \omega_n(r) \lvert V(r-Ri) \rvert \omega_n(r) \rangle$	S,S	-0.2225	0.1330	-0.1136	0.0942	-0.0864	+0.0770
	x,x	-0.2528	0.1325	-0.1166	0.0932	-0.0868	0.0775
	xy,xy	0.2098	-0.1337	0.1138	-0.0939	+0.0866	-0.0770
	x^2-y^2, x^2-y^2	0.2111	-0.1336	0.1138	-0.0939	+0.0865	-0.0770

TABLEAU I.4

Valeurs des self-énergies (en u.a)

Symétrie	(S,S)	(x,y)	(xy,xy)	(x^2-y^2 , x^2-y^2)
Self-énergie (u.a)	-1.0000	-0.6174	-0.4774	-0.4672

E_n représente l'énergie atomique du $n^{ième}$ niveau. Nous avons pris les valeurs expérimentales du potentiel d'ionisation -0.7458 u.a. pour le niveau atomique 3d de Cu^+ (Song 1967c) et l'affinité électronique -0.1290 u.a. (Born et Huang 1968) pour le niveau 4p de Br^-. Pour le niveau 4s de Br^- nous avons pris l'énergie atomique -0.6840 u.a. calculée par Watson et Freeman (1961). Dans l'expression I.14 le deuxième terme des éléments de matrice du potentiel $V(r-R_i)$ (quand $i \neq 0$) demande quelques explications.

a) Self énergie

C'est le cas où les deux fonctions atomiques se trouvent sur le même site et sont de même symétrie.

$$W_{nn}(0) = E_n + \langle W_n(r) | \sum_{i \neq 0} V(r-R_i) | W_n(r) \rangle \qquad \text{I.15}$$

Nous avons calculé ces intégrales à deux centres par la méthode classique (Song 1967c). Nous choisissons les trois axes rectangulaires tels que l'axe $\overline{Oz}$ soit sur le vecteur $\overline{R}_i$. L'intégrale s'effectue alors en coordonnés polaires. La partie en ϕ s'effectue analytiquement et l'intégrale à deux centres se ramène à une intégrale double en r et θ que l'on peut effectuer numériquement. La self-énergie est le terme le plus important dans le calcul et donc nous avons calculé l'intégrale pour les cas où le potentiel est centré jusqu'au sixième voisin (inclus) dans l'espace direct. Le résultat est donné dans le tableau I.3. Si on compare les valeurs des quatres dernières lignes avec les valeurs de la cinquième ligne, on constate que les valeurs des éléments de matrice de potentiel approchent celle de la valeur du potentiel ionique. Donc il sera inutile de faire les intégrales d'énergies jusqu'aux voisins très éloignés; il suffira d'ajouter la correction de Madelung (0.3622 u.a. Born et Huang 1968). Les valeurs de la self-énergie sont données dans le tableau I.4.

TABLEAU I.5

Symétries et dégénérescences pour les représentations aux points de symétrie élevée sur la surface de la zone de Brillouin et au centre.

Points	Représentations	Dégénérescences	Symétries
(000)	Γ_1	1	1
ou Γ	Γ_{12}	2	(x^2-y^2) ; $(3z^2-r^2)$
	Γ_{15}	3	(x,yz) ; (y,zx) ; (z,xy)
(001)	X_1	1	$(1,3z^2-r^2)$
ou X	X_2	1	(x^2-y^2)
	X_3	1	$(z,xy,3z^2-r^2)$
	X_5	2	(x,yz) ; (y,zx)
(110)	K_1	1	$(1,z,x+y,xy,yz+zx,3z^2-r^2)$
ou K	K_2	1	$(x-y,yz-zx,x^2-y^2)$
(111)	L_1	1	$(1,x+y+z,xy+yz+zx)$
ou L	L_2	2	$(x-y,yz-zx,x^2-y^2)$
			$(2z-xy,2xy-yz-zx,3z^2-r^2)$

TABLEAU I.6

Symétries et dégénérescences pour les représentations sur les trois directions principales de haute symétrie.

Directions	Représentations	Dégénérescences	Symétries
[001]	Δ_1	1	$(1, z, xy, 3z^2-r^2)$
ou Δ	Δ_2	1	(x^2-y^2)
	Δ_3	1	$(x+y,\ yz+zx)$
	Δ_4	1	$(x-y,\ yz-zx)$
[110]	Σ_1	1	$(1, x+y, z, yz+zx, xy, 3z^2-r^2)$
ou Σ	Σ_2	1	$(x-y, yz-zx, x^2-y^2)$
[111]	Λ_1	1	$(1, x+y+z,\ yz+zx+xy)$
ou Λ	Λ_2	1	$\big(xy(x-y)+yz(y-z)+zx(z-x)\big)$
	Λ_3	2	$(x-y, yz-zx, x^2-y^2)$
			$(2z-x-y, 2xy-yz-zx, 3z^2-r^2)$

b) Fonctions atomiques centrées sur deux sites différents

Dans ce cas il y a deux possibilités - 1°- les deux sites sont de même espèce ou 2°- ils sont de deux espèces différentes. Dans les deux cas nous considérons une fonction centrée sur l'origine et évaluons les intégrales d'énergie lorsque le potentiel est centré sur l'autre site. Pour tenir compte de l'effet du potentiel centré sur un troisième site nous avons ajouté la correction du potentiel de Madelung. Cette approximation n'est pas mauvaise parce que le troisième site est toujours plus loin que 3 u.a. par rapport aux deux sites où se trouvent les deux fonctions atomiques; l'effet de ce potentiel est donc entièrement ionique. Les valeurs de matrices d'énergie $W_{nm}(R_j)$ sont données dans le tableau I.2.

En conclusion, dans ce calcul nous avons tenu compte des intégrales à deux centres jusqu'à la couche des seconds voisins inclus et pour le reste nous avons appliqué la correction de Madelung.

I.II.6 Application de la théorie des groupes

Nous avons utilisé la théorie des groupes pour abaisser le plus possible l'ordre des matrices à diagonaliser. Les notations des représentations sont les mêmes que celles données par Dresselhaus (1955). Les symétries et les dégénérescences pour les différentes représentations aux points de symétrie élevée sur la surface de la zone de Brillouin et au centre sont données dans le tableau I.5. En I.6 nous indiquons ces valeurs pour les trois directions principales de haute symétrie.

I.II.7 Résultats du calcul

Nous avons cherché les valeurs et fonctions propres de bandes de valence au centre de la zone de Brillouin et

TABLEAU I.7. a

n →	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Γ_{15} $\Delta_3 + \Delta_4$	-0.0550	-0.0517	-0.0449	-0.0340	-0.0195	-0.0019	-0.0184	-0.0405	-0.0636	-0.0847	-0.0917	X_5
Γ_{15} Δ_1	-0.0550	-0.0573	-0.0656	-0.0765	-0.0879	-0.1003	-0.1123	-0.1215	-0.1281	-0.1321	-0.1325	X_1
$\Gamma_1 \rightarrow \Delta_1$	-0.3152	-0.3137	-0.3010	-0.2806	-0.2587	-0.2426	-0.2376	-0.2421	-0.2495	-0.2551	-0.2585	X_3

b a n d e i n t e r d i t e

$\Gamma_{15} \rightarrow \Delta_1$	-0.4294	-0.4301	-0.4320	-0.4353	-0.4403	-0.4472	-0.4561	-0.4673	-0.4809	-0.4967	-0.5014	X_1
$\Gamma_{15} \rightarrow \Delta_3 + \Delta_4$	-0.4294	-0.4306	-0.4339	-0.4394	-0.4470	-0.4564	-0.4673	-0.4788	-0.4898	-0.4982	-0.5014	X_5
$\Gamma_{12} \rightarrow \Delta_1$	-0.5019	-0.5019	-0.5019	-0.5018	-0.5018	-0.5017	-0.5017	-0.5016	-0.5016	-0.5017	-0.5096	X_3
$\Gamma_{12} \rightarrow \Delta_2$	-0.5019	-0.5018	-0.5014	-0.5009	-0.5002	-0.4994	-0.4986	-0.4980	-0.4973	-0.4970	-0.4969	X_2
$\Gamma_{15} \rightarrow \Delta_1$	-0.9774	-0.9534	-0.9019	-0.8402	-0.7762	-0.7152	-0.6610	-0.6150	-0.5773	-0.5474	-0.5304	X_1
$\Gamma_{15} \rightarrow \Delta_3 + \Delta_4$	-0.9774	-0.9696	-0.9472	-0.9138	-0.8736	-0.8311	-0.7898	-0.7529	-0.7229	-0.7030	-0.6959	X_5
$\Gamma_1 \rightarrow \Delta_1$	-1.0680	-1.0799	-1.0972	-1.1068	-1.1080	-1.1032	-1.0952	-1.0866	-1.0794	-1.0746	-1.0729	X_3

Energie des bandes de valence et de conductibilité suivant la direction $\Delta \left(\bar{k} = \frac{2\pi}{10a} (0,0,n) \right)$

TABLEAU I.7.b

n →	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$\Gamma_{15} \rightarrow \Lambda_3$	-0.0550	-0.0529	-0.0496	-0.0462	-0.0456	-0.0495	-0.0564	-0.0636	-0.0694	-0.0732	-0.0744	L_3
$\Gamma_{15} \rightarrow \Lambda_1$	-0.0550	-0.0561	-0.0613	-0.0686	-0.0763	-0.0830	-0.0879	-0.0903	-0.0900	-0.0873	-0.0833	L_1
$\Gamma_1 \rightarrow \Lambda_1$	-0.3152	-0.3141	-0.3039	-0.2876	-0.2689	-0.2502	-0.2332	-0.2191	-0.2086	-0.2018	-0.1980	L_1

b a n d e i n t e r d i t e

$\Gamma_{15} \rightarrow \Lambda_1$	-0.4294	-0.4294	-0.4294	-0.4297	-0.4302	-0.4309	-0.4320	-0.4335	-0.4349	-0.4361	-0.4365	L_1
$\Gamma_{15} \rightarrow \Lambda_3$	-0.4294	-0.4305	-0.4336	-0.4387	-0.4453	-0.4531	-0.4614	-0.4694	-0.4762	-0.4808	-0.4824	L_3
$\Gamma_{12} \rightarrow \Lambda_3$	-0.5019	-0.5019	-0.5017	-0.5015	-0.5012	-0.5009	-0.5006	-0.5003	-0.5001	-0.5000	-0.4999	L_3
$\Gamma_{15} \rightarrow \Lambda_1$	-0.9774	-0.9529	-0.8982	-0.8327	-0.7673	-0.7092	-0.6616	-0.6256	-0.6006	-0.5860	-0.5811	L_1
$\Gamma_{15} \rightarrow \Lambda_3$	-0.9774	-0.9749	-0.9676	-0.9561	-0.9414	-0.9247	-0.9076	-0.8917	-0.8786	-0.8701	-0.8671	L_3
$\Gamma_1 \rightarrow \Lambda_1$	-1.0680	-1.0768	-1.0887	-1.0944	-1.0945	-1.0909	-1.0857	-1.0802	-1.0757	-1.0726	-1.0716	L_1

Energie des bandes de valence et de conductibilité suivant la direction

$$\Lambda \left(\bar{k} = \frac{2\pi}{20a} (n,n,n) \right)$$

TABLEAU I.7.c

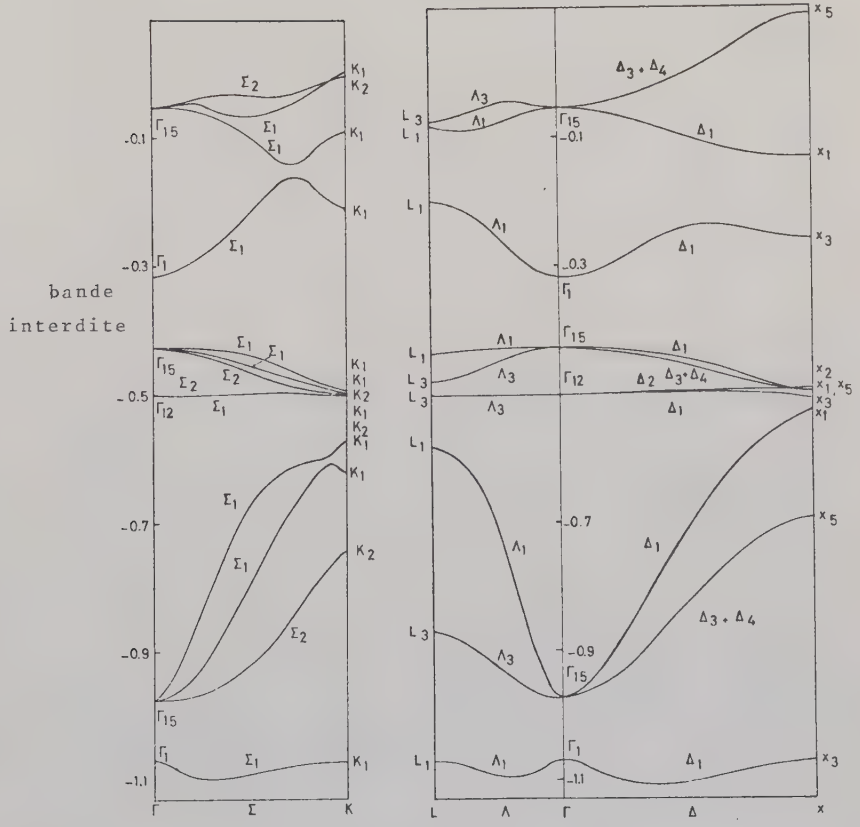
Energie des bandes de valence et de conductibilité (en u.a.) suivant la direction Σ $(\bar{k} = \frac{2\pi}{20a}(n,n,0))$

n		0	1	2	4	6	8	10	12	14	15	
Γ_{15} →	Σ_2	-0.0550	-0.0511	-0.4857	-0.0399	-0.0323	-0.0374	-0.0383	-0.0282	-0.0071	-0.0066	K_2
	Σ_1	-0.0550	-0.0532	-0.0508	-0.0514	-0.0706	-0.0702	-0.0579	-0.0368	-0.0103	-0.0021	K_1
	Σ_1	-0.0550	-0.0555	-0.0593	-0.0687	-0.0773	-0.1082	-0.1413	-0.1325	-0.0992	-0.0923	K_1
Γ_1 →	Σ	-0.3152	-0.3149	-0.3088	-0.2827	-0.2486	-0.2119	-0.1737	-0.1736	-0.2007	-0.2137	K_1

b a n d e i n t e r d i t e

Γ_{15} →	Σ_1	-0.4294	-0.4295	-0.4298	-0.4314	-0.4353	-0.4434	-0.4567	-0.4745	-0.4908	-0.4960	K_1
	Σ_1	-	-0.4300	-0.4317	-0.4380	-0.4477	-0.4596	-0.4724	-0.4849	-0.4959	-0.5002	K_1
	Σ_2	-	-0.4302	-0.4325	-0.4413	-0.4541	-0.4687	-0.4824	-0.4931	-0.4982	-0.4979	K_2
Γ_{12} →	Σ_2	-0.5019	-0.5019	-0.5017	-0.5012	-0.5006	-0.5002	-0.5000	-0.5001	-0.5005	-0.5011	K_1
	Σ_1	-	-0.5019	-0.5018	-0.5016	-0.5012	-0.5006	-0.4999	-0.4991	-0.4996	-0.5012	K_2
Γ_{15} →	Σ_1	-0.9774	-0.9615	-0.9239	-0.8267	-0.7350	-0.6670	-0.6243	-0.6047	-0.5930	-0.5731	K_1
	Σ_1	-	-0.9735	-0.9617	-0.9177	-0.8534	-0.7799	-0.7074	-0.6437	-0.6099	-0.6226	K_1
	Σ_2	-	-0.9769	-0.9752	-0.9667	-0.9478	-0.9143	-0.8671	-0.8134	-0.7635	-0.7427	K_2
Γ_1	Σ_1	-1.0680	-1.0745	-1.0856	-1.0979	-1.0971	-1.0902	-1.0826	-1.0771	-1.0741	-1.0734	K_1

Fig.I.6 Structure de bandes (sans couplage spin-orbite) de CuBr dans les directions de haute symétrie
a) Δ et Λ
b) Σ



en plusieurs points suivant les trois directions principales ([001] ou Δ, [110] ou Σ et [111] ou Λ) qui se terminent respectivement aux points X, K et L sur la surface. Pour les directions [001] et [111] nous avons fait le calcul avec un pas de $1/10^{ième}$ de la demi-largeur de la Z.B. et dans la direction [110] avec un pas de $1/15^{ième}$ Les résultats de notre calcul sont représentés sur la figure I.6. Sur la même figure nous avons aussi présenté les deux premières bandes de conductibilité (chapitre I.III.) Les valeurs d'énergie en unités atomiques suivant les trois directions principales sont données dans les tableaux I.7.a-c

De ce calcul il ressort que :

1) La première bande de valence (c.à d. la bande de la plus haute énergie) provient essentiellement des orbitales 3d de Cu^+ avec une importante participation des orbitales 4p de Br^- (de l'ordre 28% à Γ_{15}). Elle est très étroite (largeur : environ 0.080 u.a.) comparée à la deuxième bande (largeur : environ 0.447 u.a) qui est d'origine 4p de Br^- avec une participation considérable des orbitales 3d de Cu^+.

2) Entre les deux premières bandes de valence existe une bande interdite de l'ordre de environ 0.021 u.a.

3) La troisième bande de valence est très étroite et elle est d'origine 4s de Br^-. Elle a une largeur de environ 0.031 u.a. Cette bande est séparée de la deuxième bande par un intervalle d'énergie d'environ 0.091 u.a.

I.III. - BANDES DE CONDUCTIBILITE

1. Potentiel d'un électron de conductibilité
2. Fonctions propres
3. Equation séculaire
4. Convergence
5. Résultats

I.III.1. Potentiel d'un électron de conductibilité

Dans l'hamiltonien I.1 d'un électron de valence nous avons négligé le potentiel d'échange entre cet électron et les électrons appartenant aux autres ions. Mais pour un électron de conductibilité il faut tenir compte de ce terme. Donc au potentiel atomique déjà calculé (I.4 et I.5) nous avons ajouté le potentiel d'échange dans l'hamiltonien d'un électron de conductibilité. Ce potentiel à été calculé à partir de l'expression de Slater (1951) pour un électron libre.

$$V_{ex}(r) = \frac{1}{\varepsilon}(-3)(3/8\pi)^{1/3}\left(\rho(r)\right)^{1/3} \qquad \text{I.16}$$

ε est un paramètre; $\rho(r)$ est la densité électronique. Elle est calculée comme dans le paragraphe I.II.2 à l'aide des fonctions atomiques. Nous avons calculé le potentiel d'échange dû aux Cu^+ et Br^- pour plusieurs points. Pour ces valeurs numériques nous avons cherché la meilleure interpolation analytique. Les expressions analytiques ainsi obtenues sont :

$$V_{ex}^{Br^-}(r) = -\frac{1}{\varepsilon}\left(2.286\ e^{-0.5r} + 3.735\ e^{-r} + 42.201x\right.$$

$$\left. \times e^{-5r} - 97.564\ e^{-10r} + 139.212\ e^{-15r}\right) \qquad \text{I.17}$$

et $V_{ex}^{Cu^+}(r) = -\frac{1}{\varepsilon}\left(1.173\ e^{-0.5r} + 4.934\ e^{-r} + 12.743\ e^{-3r} + 5.527\ e^{-25r}\right)$ ——— I.18

La façon de choisir le paramètre ε sera discutée plus loin.

I.III.2 Fonctions propres

La méthode adoptée pour calculer les bandes de conductibilité est la méthode des ondes planes orthogonalisées. Les fonctions propres contiennent les sommes de Bloch pour les couches internes et quelques ondes planes. Comme les fonctions propres doivent être orthogonales entre elles, on établit les combinaisons linéaires des ondes planes et des sommes de Bloch de telle sorte que les combinaisons ainsi obtenues soient orthogonales à toutes les sommes de Bloch. C'est donc la fonction OPW.

Il est habituel d'utiliser la théorie des groupes dès le départ pour faciliter le calcul. Par conséquent pour une symétrie donnée on prend les combinaisons des ondes planes qui ont la symétrie recherchée. Cette combinaison d'ondes planes est qualifiée d'onde plane symétrisée (SPW). Elles sont obtenues par la méthode de projection (Slater 1965 et Cornwell 1969). Nous donnons dans l'appendice I.B les ondes planes symétrisées au centre de la zone de Brillouin et suivant les trois directions principales de haute symétrie que nous avons utilisées dans ce calcul. Une OPW d'une symétrie donnée est :

$$|OPW\rangle = |SPW\rangle - \sum_m |SPW\rangle\langle SPW|\phi_m(k,r)\rangle \quad \text{———} \quad I.19$$

$\phi_m(k,r)$ est la somme de Bloch pour les couches internes profondes et la fonction d'onde obtenue au I.II pour les bandes de valence. |SPW) a la même symétrie que celle de OPW.

I.III.3 Equation séculaire

Avec les ondes planes orthogonalisées ainsi obtenues, l'équation séculaire pour la symétrie α s'écrit :

$$\det \left| \left| H^{\alpha}_{nm}(k) - E(k) \; \underline{\underline{II}}^{\alpha}_{nm}(k) \right| \right| = 0$$

ou $$H^{\alpha}_{nm}(k) = \sum_{l=1}^{n_1} \sum_{s=1}^{n_2} \frac{b^{*\alpha}_{l}(\bar{K}_n)\, b^{\alpha}_{s}(\bar{K}_m)}{|b^{\alpha}_{l}(\bar{K}_n)| \times |b^{\alpha}_{s}(\bar{K}_m)|} \left[\frac{|\bar{k} + \bar{K}_s|^2}{2} \delta_{s,l} + V(\bar{K}_s - \bar{K}_l) \right] - \sum_i E_i \, A^{\alpha}_{ni} \, A^{\alpha}_{im} \qquad \text{I.20}$$

et $$\underline{\underline{II}}^{\alpha}_{nm}(k) = \sum_{l=1}^{n_1} \sum_{s=1}^{n_2} \frac{b^{*\alpha}_{l}(\bar{K}_n)\, b^{\alpha}_{s}(\bar{K}_m)}{|b^{\alpha}_{l}(\bar{K}_n)| \times |b^{\alpha}_{s}(\bar{K}_m)|} \delta_{s,l} - \sum_i A^{\alpha}_{ni} \, A^{\alpha}_{im} \qquad \text{I.21}$$

Dans les expressions I.20 et I.21, n_1 et n_2 sont les nombres de points de l'espace réciproque pour les $n^{ièmes}$ et $m^{ièmes}$ OPW. $b^{\alpha}_{l}(\bar{K}_n)$ est le coefficient de l'onde plane symétrisée de symétrie α pour le vecteur réciproque $\bar{K}_n$. Dans l'appendice I.B. nous avons donné ces coefficients. Il ressort que, pour la structure de blende ces coefficients sont les quantités réelles

$$b^{*\alpha}_{l}(\bar{K}_n) = b^{\alpha}_{l}(\bar{K}_n)$$

Dans les expressions I.20 - 21 le terme $|b^{\alpha}_{1} K_n|$ représente le facteur de normalisation de SPW :

$$|b^{\alpha}_{1}(K_n)| = \sqrt{\sum_1 |b^{\alpha}_{1}(K_n)|^2}$$

$V(\overline{K}_s - \overline{K}_t)$ est la transformée de Fourier de potentiel (où le potentiel d'échange est inclus). Les A^{α}_{ni} sont les transformées de Fourier des fonctions de couches profondes i (y compris les bandes de valence) de symétrie α et pour le vecteur réciproque $\overline{K}_n$. Les énergies E_i sont celles des couches profondes. Dans l'appendice I.C nous discutons ces différents termes des expressions I.20 - 21 en détail.

I.III.4 Convergence

Le problème principal dans le calcul de bandes par OPW est d'obtenir une bonne convergence avec un nombre d'ondes planes limité. Pour réaliser cette condition, nous avons fait le calcul avec deux paramètres principaux.

1) Le potentiel d'échange de Slater (eq. I.16) tient compte de l'effet des corrélations entre des électrons de façon relativement arbitraire de sorte qu'on peut considérer que le traitement correct des corrélations équivaut à modifier les coefficients ε qui se trouvent dans l'expression I.16.

2) Les énergies E_i des couches internes dans l'expression I.20 sont obtenues par (appendice I.C) :

$$H\phi_i(k,r) = E_i\phi_i(k,r) \qquad \text{I.22}$$

Mais en réalité les E_i ne sont pas des valeurs propres pour l'hamiltonien H. Donc nous avons ajusté les E_i de telle sorte qu'avec un changement minimum en E_i nous obtenons la valeur expérimentale de la bande interdite au point Γ et aussi une convergence assez rapide.

Tout d'abord nous avons résolu l'équation séculaire pour la représentation Γ_1 en ajustant ε et E_i pour obtenir une convergence rapide des énergies (par rapport au nombre d'ondes planes) et la valeur expérimentale de la bande interdite. En augmentant les valeurs des énergies E_i

Fig.I.7 Convergence de la valeur de la représentation Γ_1 par rapport au nombre d'OPW (•) ou par rapport au nombre de couches de voisins de l'espace réciproque (⊛)

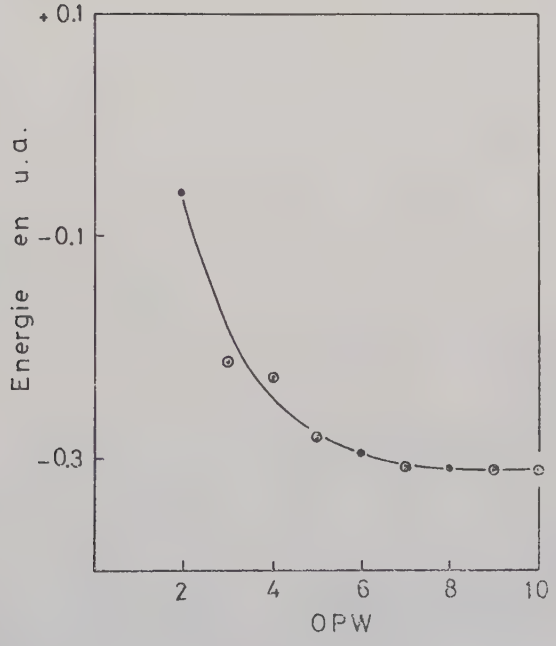


Fig.I.8.1 et 2

Les premières deux bandes de conductibilité calculées avec 9 (Fig.I.8.1) et 15 (Fig.I.8.2) ondes planes

Fig.I.8.1

Δ_1 — 5 OPW
Δ_3 — 2 "
Λ_1 — 5 "
Λ_3 — 2 "
Σ_1 — 7 "
Σ_2 — 2 "

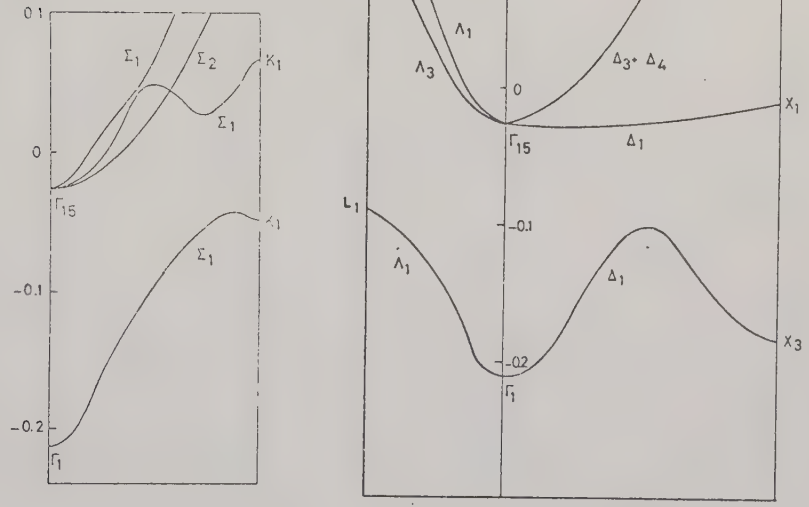


Fig.I.8.2

Δ_1 — 8 OPW
Δ_3 — 3 "
Λ_1 — 7 "
Λ_3 — 4 "
Σ_1 — 11 "
Σ_2 — 4 "

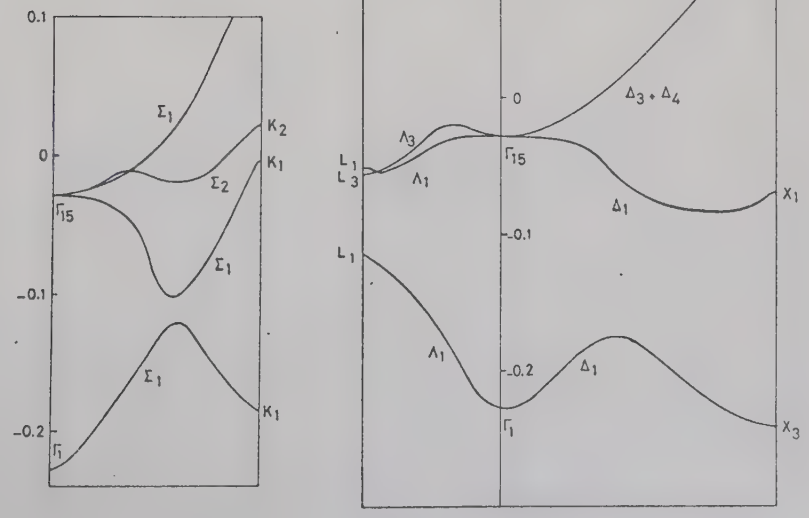


Fig.I.8.3 et 4

Les premières deux bandes de conductibilité calculées avec 27 (Fig.I.8.3) et 51 (Fig.I.8.4) ondes planes.

Fig. I.8.3

Δ_1 — 12 OPW
Δ_3 — 6 "
Λ_1 — 10 "
Λ_3 — 8 "
Σ_1 — 18 "
Σ_2 — 9 "

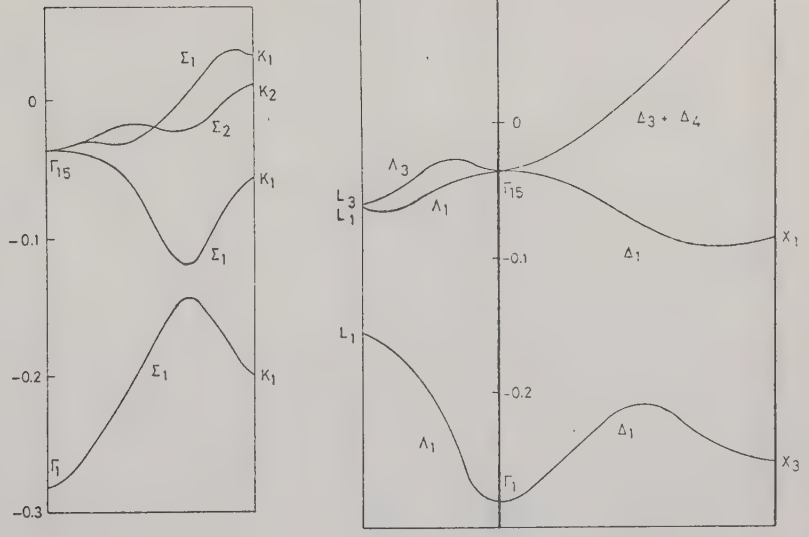


Fig.I.8.4

Δ_1 — 20 OPW
Δ_3 — 12 "
Λ_1 — 16 "
Λ_3 — 16 "
Σ_1 — 32 "
Σ_3 — 18 "

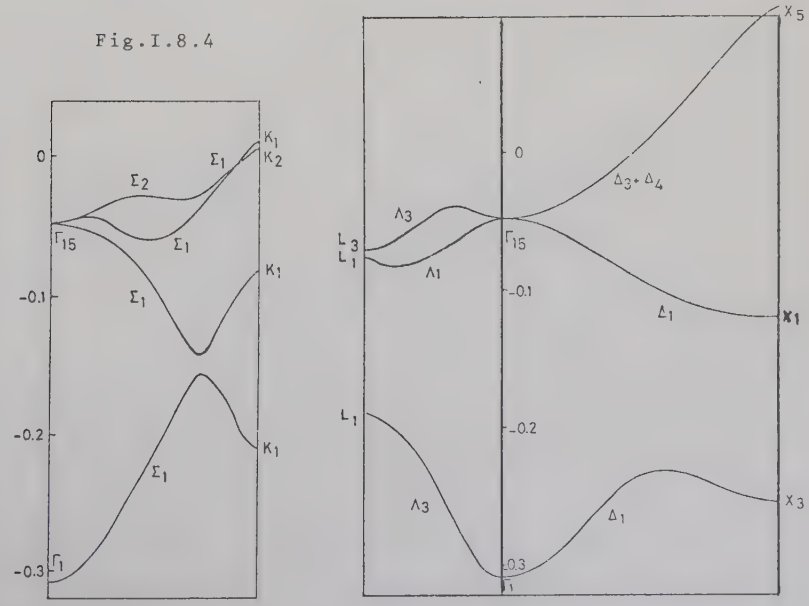


Fig.I.8.5 et 6

Les premières deux bandes de conductibilité calculées avec 59 (Fig.I.8.5) et 65 (Fig.I.8.6) ondes planes

Fig.I.8.5

Δ_1 — 28 OPW
Δ_3 — 14 "
Λ_1 — 20 "
Λ_3 — 18 "
Σ_1 — 38 "
Σ_2 — 21 "

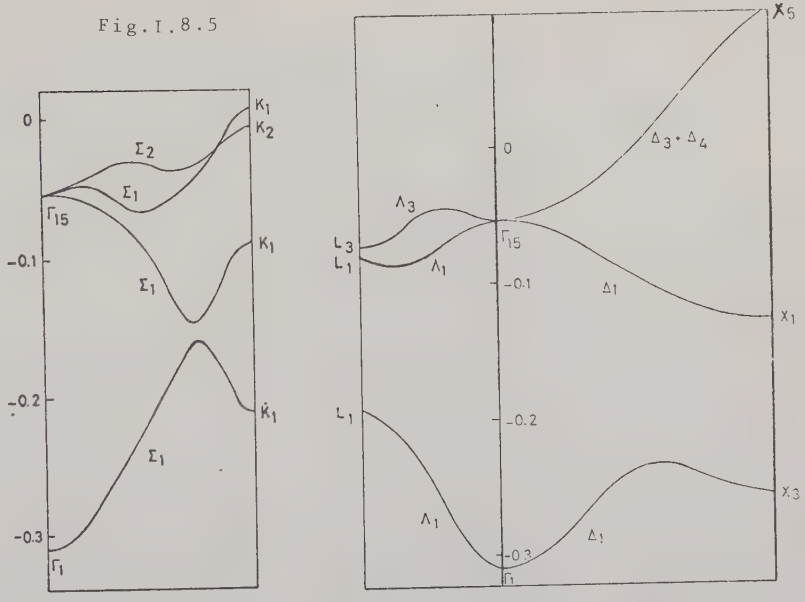


Fig.I.8.6

Δ_1 — 31 OPW
Δ_3 — 15 "
Λ_1 — 22 "
Λ_3 — 20 "
Σ_1 — 42 "
Σ_2 — 23 "

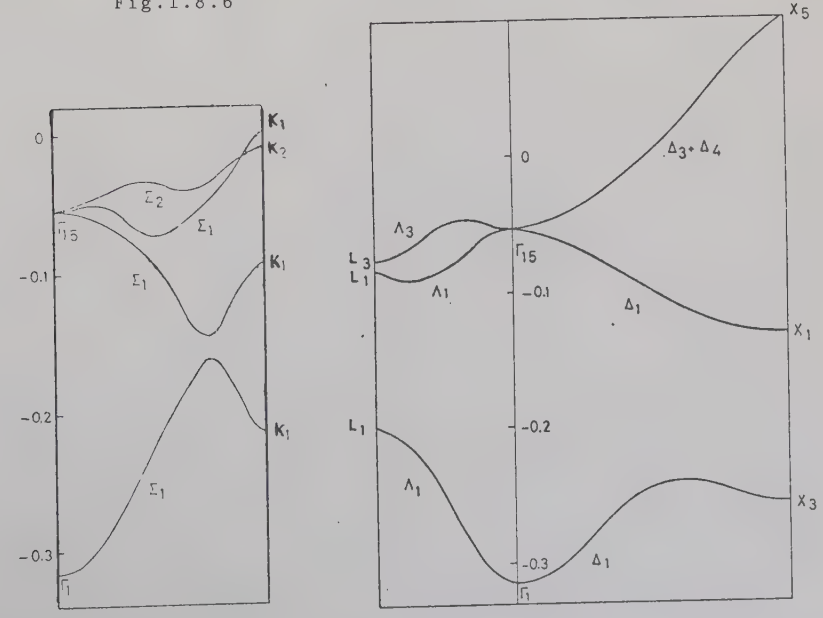


TABLEAU I.8

Orbitale		1s	2s	2p	3s	3p	3d
Niveau (en u.a.)	Cu^+	-351.763	-43.622	-38.059	-5.295	-3.506	——
	Br^-	-524.387	-69.785	-62.676	-10.584	-8.025	-3.469

Niveaux des couches profondes utilisées dans notre calcul

de départ par 7% et fixant le paramètre $\varepsilon = 6$ nous arrivons à accomplir ces conditions. Bien qu'il n'y ait pas de rapport simple entre le paramètre ε et la constante diélectrique, il faut noter quand même que $\varepsilon = 6$ n'est pas très éloigné de la constante diélectrique statique 7.0 (Prévot et al. 1972). Dans le tableau I.8 nous donnons les valeurs E_i des niveaux des couches profondes de Cu^+ et Br^- que nous avons utilisées.

Le résultat de notre calcul pour la convergence de l'énergie de niveau Γ_1 est montré sur la figure I.7. De cette figure on peut déduire que pour obtenir une convergence satisfaisante on doit faire le calcul en allant au moins jusqu'à la couche des quatrièmes voisins dans l'espace réciproque (soit 51 ondes planes). Nous avons effectué les calculs jusqu'à la couche des sixièmes voisins inclusivement dans l'espace réciproque (c. à d. 65 ondes planes). Les deux premières bandes de conductibilité suivant les trois directions de haute symétrie sont représentées sur les figures I.8. 1-6 . Ces figures montrent les résultats de notre calcul avec 9, 15, 27, 51, 59 et 65 ondes planes successivement. Sur chaque figure nous avons donné le nombre des ondes planes orthogonalisées pour chaque représentation suivant les trois directions principales. Chaque figure représente les niveaux d'énergie pour les trois directions Δ, Λ et Σ.

Les valeurs numériques des niveaux d'énergies pour les deux bandes de conductibilité ainsi que pour les trois bandes de valence sont données dans les tableaux I.7 a-c.

I.III.5 Résultats

Les figures I.8.4-6 montrent que le schéma de bandes reste presque le même à partir du calcul de bandes avec 51 ondes planes, donc nous avons bien rempli la condition de la convergence avec 65 ondes planes. Les résultats de calcul avec 65 ondes planes sont rassemblés dans les tableaux I.7a-c.

Selon notre calcul :

1) Le minima de la bande de conductibilité est situé à Γ_1 . Le deuxième minima se trouve à X_3, environ 0.057 u.a. plus haut que Γ_1 .

2) Les deux bandes de conductibilité, d'origine 4s et 4p de Cu^+ (du point de vue des liaisons fortes) sont séparées par une bande interdite d'environ 0.016 u.a. Le minimum de la bande interdite se trouve sur la direction Σ.

I.IV. DENSITE D'ETATS DES ELECTRONS DE VALENCE

Compte-tenu de la symétrie du cristal, il suffit de considérer un domaine égal au $48^{è}$ de la zone de Brillouin. Sur la figure I.5 ce domaine est représenté par la partie hachurée définie par :

$$k_x > k_y > k_z \geqslant 0$$

$$k_x \leqslant 1$$

$$k_x + k_y + k_z \leqslant \frac{3}{2}$$

(en unité $\frac{2\pi}{a}$ où 'a' est la constante du réseau)

La densité d'états η des électrons de symétrie α est donnée par :

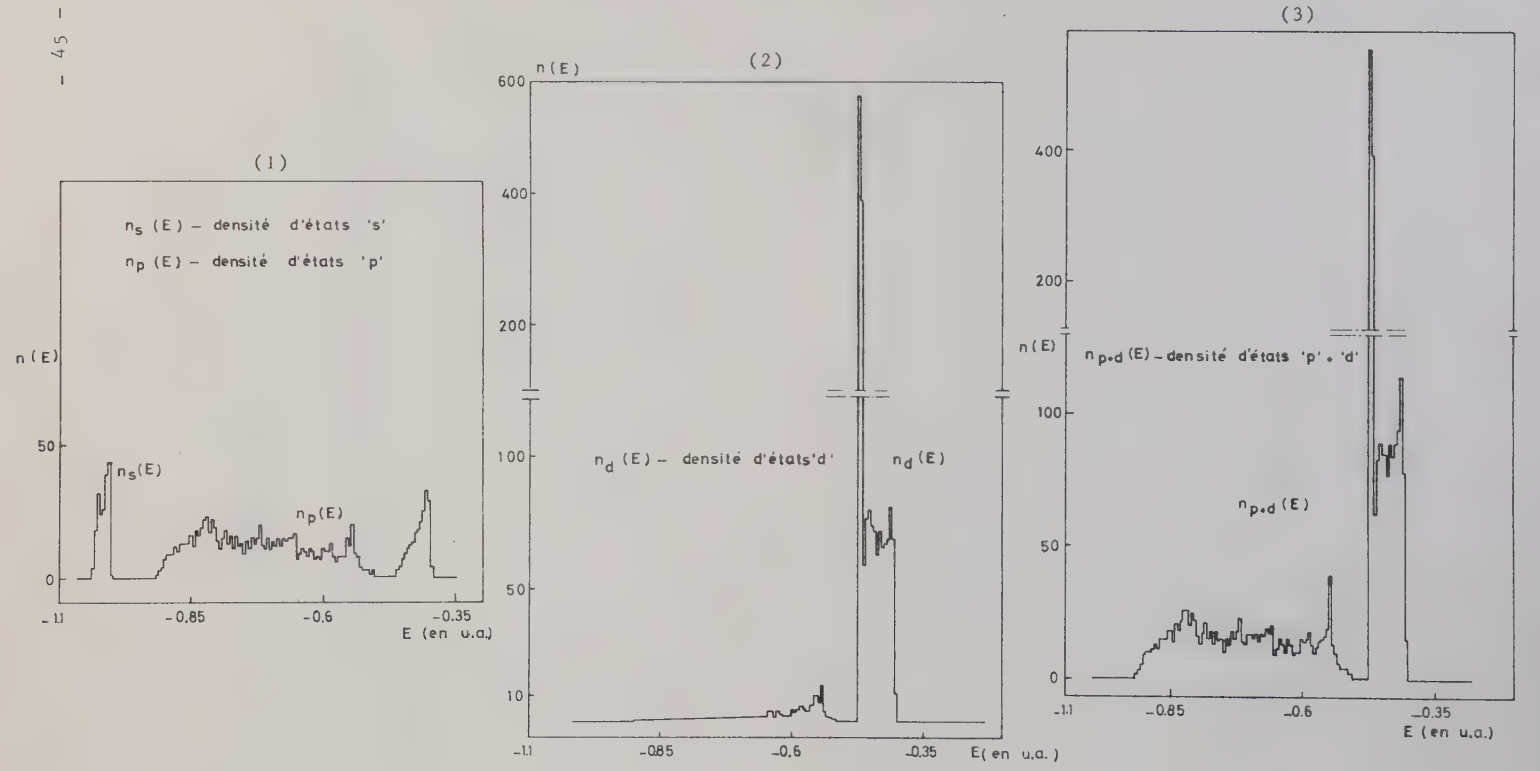
$$\eta_\alpha(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_i} \left| a_i^\alpha(\bar{k}) \right|^2 \delta(E - E_i^\alpha(\bar{k})) \qquad \text{I.23}$$

$a_i^\alpha(\bar{k})$ et $E_i^\alpha(\bar{k})$ sont les vecteurs propres et les valeurs propres de l'équation séculaire I.9. N représente le nombre de points $\bar{k}$ dans le domaine :(Dans notre programme nous avons fixé N = 1000). Nous avons remplacé $\delta(E)$ par une distribution approchée ΔE telle que :

$$\Delta E = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon} \text{ pour } E \in -\frac{\varepsilon}{2}, +\frac{\varepsilon}{2} \\ 0 \text{ pour } E \notin -\frac{\varepsilon}{2}, +\frac{\varepsilon}{2} \end{cases}$$

où ε (= 0.005 u.a.) est le pas de l'histogramme.
Les figures I.9.1, I.9.2 et I.9.3 montrent les histogrammes des densités d'états des électrons s,p,d et enfin les densités d'états totales des électrons p et d.

Fig. I.9 - Densité d'états des électrons : 1) "s" et "p" , 2) "d" , 3) "p+d"



APPENDICE I.A

Les fonctions atomiques de Watson et leurs transformées de Fourier

Les parties radiales de ces fonctions sont :

$$U_i(r) = \sum_j C_{ij} R_j(r) \qquad \text{I.A.1.}$$

Les indices i sont pour l'ensemble des nombres quantiques n et l.

Les fonctions I.A.1 sont normalisées telles que

$$\int |U_i(r)|^2 \, dr = 1 \qquad \text{I.A.2.}$$

$$R_j(r) = N_j \, r^{l+A_j+1} \, e^{-Z_j r} \qquad \text{I.A.3.}$$

$$N_j = \left[\frac{(2 Z_j)^{2l+2A_j+3}}{(2l+2A_j+2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{I.A.4}$$

Les valeurs des coefficients A_j , Z_j et C_{ij} pour Cu^+ et Br^- sont données par Watson (1959) et Watson et Freeman (1961)

Pour évaluer les transformées de Fourier des parties radiales des fonctions de Watson on peut les mettre sous la forme suivante :

$$\int_0^\infty e^{-ar} \, j_l(kr) \, r^{l+p+1} \, dr$$

$$= (-1)^p \, 1!(2k)^l \, \frac{d^p}{da^p} \left[\frac{1}{(a^2+k^2)^{l+1}} \right] \qquad \text{I.A.5}$$

(Slater 1965 p.453)

APPENDICE I.B

Combinaisons linéaires symétrisées des ondes planes

Les ondes planes symétrisées $|SPW\rangle$ sont écrites

$$|SPW\rangle = \sum_n b^{\alpha}(\overline{K}_n) \quad |\overline{k}+\overline{K}_n\rangle$$

où α représente la symétrie et $\overline{K}_n$ un vecteur du réseau réciproque.

Les coefficients $b^{\alpha}(\overline{K}_n)$ sont calculés par la méthode de projection (Slater 1965).

Nous donnons ci-dessous les coefficients $b^{\alpha}(\overline{K}_n)$ au point Γ et dans les trois directions de haute symétrie.

Les vecteurs $\overline{k}$ et $\overline{K}$ sont donnés sous la forme (l,m,n) où $\overline{K} = \frac{2\pi}{a}(li+mj+nk)$

1) Au point Γ $\overline{k} = (0,0,0)$

K = (l,m,n)	$b^{\alpha}(\overline{K})$		
	Γ_1	Γ_{12}	Γ_{15}
0 0 0	1		
1 1 1	1		1 1 1
1 $\overline{1}$ $\overline{1}$	1		1 -1 -1
$\overline{1}$ 1 $\overline{1}$	1		-1 1 -1
$\overline{1}$ $\overline{1}$ 1	1		-1 -1 1
1 1 1	1		1 1 1
$\overline{1}$ 1 1	1		1 -1 -1
1 1 1	1		-1 1 -1
1 1 $\overline{1}$	1		-1 -1 1

$\bar{K}$ = (l,m,n)	$b^{(\alpha)}(\bar{k})$		
	Γ_1	Γ_{12}	Γ_{15}
2 0 0	1	1 -1	1 0 0
0 2 0	1	-1 -1	0 1 0
0 0 2	1	0 2	0 0 1
$\bar{2}$ 0 0	1	1 -1	-1 0 0
0 $\bar{2}$ 0	1	-1 -1	0 -1 0
0 0 $\bar{2}$	1	0 2	0 0 -1
0 2 2	1	-1 -1	0 1 1 1 0 0
0 $\bar{2}$ $\bar{2}$	1	-1 -1	0 -1 -1 1 0 0
0 2 $\bar{2}$	1	-1 -1	0 1 -1 -1 0 0
0 $\bar{2}$ 2	1	-1 -1	0 -1 1 -1 0 0
2 2 0	1	0 2	1 1 0 0 0 1
$\bar{2}$ 2 0	1	0 2	-1 1 0 0 0 -1
$\bar{2}$ $\bar{2}$ 0	1	0 2	-1 -1 0 0 0 1
2 $\bar{2}$ 0	1	0 2	1 -1 0 0 0 -1
2 0 2	1	1 1	1 0 1 0 1 0
$\bar{2}$ 0 2	1	1 1	-1 0 1 0 -1 0
2 0 $\bar{2}$	1	1 1	1 0 -1 0 -1 0
$\bar{2}$ 0 $\bar{2}$	1	1 1	-1 0 -1 0 1 0
3 1 1	1	1 -1	1 0 0 0 1 1
3 $\bar{1}$ $\bar{1}$	1	1 -1	1 0 0 0 -1 -1
$\bar{3}$ 1 $\bar{1}$	1	1 -1	-1 0 0 0 1 -1
$\bar{3}$ $\bar{1}$ 1	1	1 -1	-1 0 0 0 -1 1
1 3 1	1	-1 -1	0 1 0 1 0 1
1 $\bar{3}$ $\bar{1}$	1	-1 -1	0 -1 0 1 0 -1
$\bar{1}$ 3 $\bar{1}$	1	-1 -1	0 1 0 -1 0 -1

$\bar{K}$ = (1,m,n)			$b^{\alpha}(\bar{k})$											
			Γ_1	Γ_{12}		Γ_{15}								
$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	1	-1	-1	0	-1	0	-1	0	1			
1	1	3	1	0	2	0	0	1	1	1	0			
1	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	0	2	0	0	-1	1	-1	0			
$\bar{1}$	1	$\bar{3}$	1	0	2	0	0	-1	-1	1	0			
$\bar{1}$	$\bar{1}$	3	1	0	2	0	0	1	-1	-1	0			
$\bar{3}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	-1	1	0	0	0	1	1			
$\bar{3}$	1	1	1	1	-1	1	0	0	0	-1	-1			
3	$\bar{1}$	1	1	1	-1	-1	0	0	0	1	-1			
3	1	$\bar{1}$	1	1	-1	-1	0	0	0	-1	1			
$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	-1	-1	0	1	0	1	0	1			
$\bar{1}$	3	1	1	-1	-1	0	-1	0	1	0	-1			
1	$\bar{3}$	1	1	-1	-1	0	1	0	-1	0	-1			
1	3	$\bar{1}$	1	-1	-1	0	-1	0	-1	0	1			
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	0	2	0	0	1	1	1	0			
$\bar{1}$	1	3	1	0	2	0	0	-1	1	-1	0			
1	$\bar{1}$	3	1	0	2	0	0	-1	1	1	0			
1	1	$\bar{3}$	1	0	2	0	0	1	-1	-1	0			
2	2	2	1			1	1	1						
2	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1			1	-1	-1						
$\bar{2}$	2	$\bar{2}$	1			-1	1	-1						
$\bar{2}$	$\bar{2}$	2	1			-1	-1	1						
$\bar{2}$	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1			1	1	1						
$\bar{2}$	2	2	1			1	-1	-1						
2	$\bar{2}$	2	1			-1	1	-1						
2	2	$\bar{2}$	1			-1	-1	1						

$\bar{K}$ = (l,m,n)			$b^{\alpha}(\bar{k})$								
			Γ_1	Γ_{12}		Γ_{15}					
4	0	0	1	1	-1	1	0	0			
0	4	0	1	-1	-1	0	1	0			
0	0	4	1	0	2	0	0	1			
$\bar{4}$	0	0	1	1	-1	-1	0	0			
0	$\bar{4}$	0	1	-1	-1	0	-1	0			
0	0	$\bar{4}$	1	0	2	0	0	-1			

2) Dans la direction de haute symétrie Δ

$K = (0,0,\xi) \qquad 0 < \xi < 1$

$\bar{K}$ = (l,m,n)			$b^{\alpha}(K)$				
			Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	
0	0	0	1				
1	1	1	1		1		
$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1		-1		
1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1			1	
$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1			-1	
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1		1		
1	1	$\bar{1}$	1		-1		
1	$\bar{1}$	1	1			1	
$\bar{1}$	1	1	1			-1	

$\bar{K}$ = (l,m,n)			$b^{\alpha}(K)$			
			Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
0	0	2	1			
0	0	$\bar{2}$	1			
0	2	0	1	1	1	1
0	$\bar{2}$	0	1	1	-1	-1
2	0	0	1	-1	1	-1
$\bar{2}$	0	0	1	-1	-1	1
2	2	0	1			
$\bar{2}$	$\bar{2}$	0	1			
2	$\bar{2}$	0	1			
$\bar{2}$	2	0	1			
2	0	2	1	1	1	1
$\bar{2}$	0	2	1	1	-1	-1
0	2	2	1	-1	1	-1
0	$\bar{2}$	2	1	-1	-1	1
2	0	$\bar{2}$	1	1	1	1
$\bar{2}$	0	$\bar{2}$	1	1	-1	-1
0	2	$\bar{2}$	1	-1	1	-1
0	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1	-1	-1	1
3	1	1	1		1	
$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	1		-1	
1	3	1	1		1	
$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	1		-1	
1	1	3	1		1	
$\bar{1}$	$\bar{1}$	3	1		-1	

$\bar{K} = (l,m,n)$	$b^{\alpha}(K)$			
	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
$1\ \bar{1}\ \bar{3}$	1			1
$\bar{1}\ 1\ \bar{3}$	1			-1
$\bar{1}\ 3\ \bar{1}$	1			1
$1\ \bar{3}\ \bar{1}$	1			-1
$\bar{3}\ 1\ \bar{1}$	1			1
$3\ \bar{1}\ \bar{1}$	1			-1
$\bar{3}\ \bar{1}\ \bar{1}$	1		-1	
$3\ 1\ \bar{1}$	1		1	
$\bar{1}\ \bar{3}\ \bar{1}$	1		-1	
$1\ 3\ \bar{1}$	1		1	
$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{3}$	1		-1	
$1\ 1\ \bar{3}$	1		1	
$\bar{1}\ 1\ 3$	1			1
$1\ \bar{1}\ 3$	1			-1
$1\ \bar{3}\ 1$	1			1
$\bar{1}\ 3\ 1$	1			-1
$3\ \bar{1}\ 1$	1			1
$\bar{3}\ 1\ 1$	1			-1
$2\ 2\ 2$	1			
$2\ \bar{2}\ \bar{2}$	1			
$\bar{2}\ 2\ \bar{2}$	1			
$\bar{2}\ \bar{2}\ 2$	1			
$\bar{2}\ \bar{2}\ \bar{2}$	1			
$\bar{2}\ 2\ 2$	1			

$\bar{K}$ = (l,m,n)	$b^{\alpha}(K)$			
	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
2 $\bar{2}$ 2	1			
2 2 $\bar{2}$	1			
0 0 4	1			
0 0 $\bar{4}$	1			
0 4 0	1	-1	1	1
4 0 0	1	1	1	1
0 $\bar{4}$ 0	1	-1	-1	1
$\bar{4}$ 0 0	1	1	-1	1

3) Dans la direction de haute symétrie Σ

$K = (\xi,\xi,0)$ $\qquad 0 < \xi < 3/4$

K = (l,m,n)	b (K)	
	Σ_1	Σ_2
0 0 0	1	
1 1 1	1	
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	1	
$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$	1	-1
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	1	1
$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	1	
1 1 $\bar{1}$	1	
1 $\bar{1}$ 1	1	1
$\bar{1}$ 1 1	1	-1

K = (l,m,n)	b (K)	
	Σ_1	Σ_2
0 0 2	1	
0 0 $\bar{2}$	1	
0 2 0	1	1
2 0 0	1	-1
0 $\bar{2}$ 0	1	-1
$\bar{2}$ 0 0	1	1
2 2 0	1	
$\bar{2}$ $\bar{2}$ 0	1	

$\bar{K}$ = (l,m,n)			$b^{\alpha}(K)$	
			Σ_1	Σ_2
2	0	2	1	1
0	2	2	1	-1
$\bar{2}$	0	$\bar{2}$	1	-1
0	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1	1
$\bar{2}$	2	0	1	-1
2	$\bar{2}$	0	1	1
$\bar{2}$	0	2	1	-1
0	$\bar{2}$	2	1	1
2	0	$\bar{2}$	1	1
0	2	$\bar{2}$	1	-1
3	1	1	1	1
1	3	1	1	-1
3	1	$\bar{1}$	1	1
1	3	$\bar{1}$	1	-1
3	$\bar{1}$	1	1	1
$\bar{1}$	3	1	1	-1
3	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
$\bar{1}$	3	$\bar{1}$	1	-1
$\bar{3}$	1	1	1	-1
1	$\bar{3}$	1	1	1
$\bar{3}$	1	$\bar{1}$	1	-1
1	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	1
$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	1	-1
$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	1	1

$\bar{K}$ = (l,m,n)			$b^{\alpha}(K)$	
			Σ_1	Σ_2
$\bar{3}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	-1
$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	1
1	1	3	1	
$\bar{1}$	$\bar{1}$	3	1	
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	
1	1	$\bar{3}$	1	
1	$\bar{1}$	3	1	1
$\bar{1}$	1	3	1	-1
1	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	1
$\bar{1}$	1	$\bar{3}$	1	-1
2	2	2	1	
$\bar{2}$	$\bar{2}$	2	1	
$\bar{2}$	2	$\bar{2}$	1	-1
2	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1	1
$\bar{2}$	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1	
2	2	$\bar{2}$	1	
2	$\bar{2}$	2	1	1
$\bar{2}$	2	2	1	-1
0	0	4	1	
0	0	$\bar{4}$	1	
0	4	0	1	-1
4	0	0	1	1
0	$\bar{4}$	0	1	1
$\bar{4}$	0	0	1	-1

4) Dans la direction de haute symétrie Λ

$K = (\xi,\xi,\xi)$ $\quad 0 < \xi < 1/2$

K = (l,m,n)			$b^{\alpha}(K)$			
			Λ_1	Λ_2	Λ_3	
0	0	0	1			
1	1	1	1			
1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1		0	-1
$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1		-1	1
$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1		1	1
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1			
$\bar{1}$	1	1	1		-1	1
1	1	$\bar{1}$	1		0	-1
1	$\bar{1}$	1	1		1	1
0	2	0	1		1	1
0	0	2	1		0	-1
2	0	0	1		-1	1
0	$\bar{2}$	0	1		-1	1
0	0	$\bar{2}$	1		0	-1
$\bar{2}$	0	0	1		1	1
0	2	2	1		-1	1
2	0	2	1		1	-1
2	2	0	1		0	1
0	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1		1	1
$\bar{2}$	0	$\bar{2}$	1		-1	1
$\bar{2}$	$\bar{2}$	0	1		0	-1

K = (l,m,n)			$b^{\alpha}(K)$					
			Λ_1	Λ_2	Λ_3			
0	2	$\bar{2}$	1	1	-1	-1	1	1
0	$\bar{2}$	2	1	-1	0	2	2	0
$\bar{2}$	2	0	1	-1	1	-1	-1	-1
2	$\bar{2}$	0	1	1	-1	-1	1	-1
$\bar{2}$	0	2	1	1	0	2	-2	0
2	0	$\bar{2}$	1	-1	1	-1	-1	1
3	1	1	1		1		1	
1	3	1	1		-1		1	
1	1	3	1		0		-1	
3	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1		1		1	
$\bar{1}$	3	$\bar{1}$	1		-1		1	
$\bar{1}$	$\bar{1}$	3	1		0		-1	
$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	1	1	0	2	2	0
1	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	1	1	1	-1	-1
$\bar{1}$	1	$\bar{3}$	1	1	-1	1	1	-1
$\bar{3}$	1	$\bar{1}$	1	-1	-1	-1	1	1
$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	1	-1	0	2	-2	0
1	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	-1	1	-1	-1	1
$\bar{3}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1		-1	1		
$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1		1	1		
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1		0	-1		

$\bar{K} = (l,m,n)$	$b^{\alpha}(K)$					
	Λ_1	Λ_2	Λ_3			
$\bar{3}$ 1 1	1		-1	-1		
1 $\bar{3}$ 1	1		1	-1		
1 1 $\bar{3}$	1		0	1		
3 1 $\bar{1}$	1	1	0	2	2	0
$\bar{1}$ 3 1	1	1	1	1	-1	-1
1 $\bar{1}$ 3	1	1	-1	1	1	-1
3 $\bar{1}$ 1	1	-1	-1	-1	1	1
1 3 $\bar{1}$	1	-1	0	2	-2	0
$\bar{1}$ 1 3	1	-1	1	-1	-1	1
2 2 2	1					
$\bar{2}$ $\bar{2}$ 2	1		0	1		
2 $\bar{2}$ $\bar{2}$	1		1	-1		
$\bar{2}$ 2 $\bar{2}$	1		-1	-1		
$\bar{2}$ $\bar{2}$ $\bar{2}$	1					
2 2 $\bar{2}$	1		0	1		
$\bar{2}$ 2 2	1		-1	-1		
2 $\bar{2}$ 2	1		1	-1		
4 0 0	1		1	-1		
0 4 0	1		-1	-1		
0 0 4	1		0	1		
$\bar{4}$ 0 0			-1	-1		
0 $\bar{4}$ 0			1	-1		
0 0 $\bar{4}$			0	1		

APPENDICE I.C

Eléments de matrice d'énergie en OPW

Pour une symétrie donnée les $n^{ièmes}$ OPW sont :

$$|OPW,n\rangle = |SPW,n\rangle - \sum_i A_{in}\, \phi_i \qquad \text{I.C.1}$$

$|SPW,n\rangle$ est la $n^{ième}$ combinaison des ondes planes symétrisées de la même symétrie que $|OPW,n\rangle$. ϕ_i sont les fonctions de Bloch internes.

$$A_{in} = \langle \phi_i \,|SPW,n\rangle \qquad \text{I.C.2}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{n,m} &= \langle n,OPW|\mathcal{H}|OPW,m\rangle \\ &= \langle n,SPW|\mathcal{H}|SPW,m\rangle - \sum_j \langle A_{nj}\, \phi_j|\mathcal{H}|SPW,m\rangle \\ &\quad - \sum_i \langle n,SPW|\mathcal{H}|A_{im}\, \phi_i\rangle + \sum_i \sum_j A_{nj}\, A_{im}{}^{*} \langle \phi_i|\mathcal{H}|\phi_i\rangle \end{aligned} \qquad \text{I.C.3}$$

Nous posons une approximation telle que :

$$\mathcal{H}\, \phi_i = E_i\, \phi_i \qquad \text{I.C.4}$$

où E_i sont les énergies des couches internes. En principe, elles ne sont pas les bonnes valeurs propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ et donc dans notre calcul nous les avons prises comme des paramètres ajustables.

I.B.3 est récrit :

$$\mathcal{H}_{n,m} = \langle n,SPW|\mathcal{H}|SPW,m\rangle - \sum_j A_{nj} A_{jm} E_j$$

$$- \sum_i A_{ni} A_{im} E_i + \sum_i \sum_j A_{nj} A_{im} E_j \delta_{ij}$$

$$= \langle n,SPW|\mathcal{H}|SPW,m\rangle - \sum_i A_{ni} A_{im} E_i \qquad \text{I.C.5}$$

Les SPW sont :

$$|SPW,n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_l |b_l(\bar{K}_n)|^2}} \sum_l b_l(\bar{K}_n) \; |\bar{k}+\bar{K}_l\rangle \qquad \text{I.C.6}$$

où $\quad |\bar{k}+\bar{K}_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega_o}} \; e^{i(\bar{k}+\bar{K}_l)\cdot\bar{r}}$

et $b_l(\bar{K}_n)$ sont les coefficients donnés dans l'appendice I.B

Donc :

$$\langle n \; SPW|\mathcal{H}|SPW \; m\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_s |b_s(\bar{K}_n)|^2}} \times \frac{1}{\sqrt{\sum_l |b_l(\bar{K}_m)|^2}}$$

$$\times \sum_l \sum_s b_s^*(\bar{K}_n) \; b_l(\bar{K}_m) \langle \bar{k}+\bar{K}_s|\mathcal{H}|\bar{k}+\bar{K}_l\rangle \qquad \text{I.C.7}$$

$$\langle \bar{k}+\bar{K}_s|\mathcal{H}|\bar{k}+\bar{K}_l\rangle = \langle \bar{k}+\bar{K}_s| - \frac{\Delta}{2} + V(r)|\bar{k}+\bar{K}_l\rangle$$

$$= \frac{|\bar{k}+\bar{K}_l|^2}{2} \langle \bar{k}+\bar{K}_s|\bar{k}+\bar{K}_l\rangle + \frac{1}{N\Omega_o} \int V(r) \; e^{-i(\bar{K}_s-\bar{K}_l)r} \times d^3r$$

$$= \frac{|\bar{k}+\bar{K}_l|^2}{2} \delta_{s,l} + V(\bar{K}_s-\bar{K}_l) \qquad \text{I.C.8}$$

$V(\bar{K}_s-\bar{K}_l)$ est la transformée de Fourier de V(r), où le potentiel d'échange est inclus.

Les équations I.C.(5,7 et 8) nous donnent :

$$H_{nm} = \frac{1}{|b_s(K_n)| \times |b_1(K_m)|} \sum_{s,1} b_s^*(\bar{K}_n)\, b_1(\bar{K}_m) \left[\left| \frac{\bar{k}+\bar{K}_s}{2} \right|^2 \delta_{s,1} + V(\bar{K}_s - \bar{K}_1) \right] - \sum_i A_{ni}\, A_{im}\, E_i \qquad \text{I.C.9}$$

Ici $|b_s(K_n)|$ indique $\sqrt{\sum_s |b_s(\bar{K}_n)|^2}$

De même on peut démontrer que :

$$\overline{\overline{II}}_{n,m} = \frac{1}{|b_s(\bar{K}_n)| \times |b_1(\bar{K}_m)|} \sum_{s,1} b_s^*(\bar{K}_n)\, b_1(\bar{K}_m)\, \delta_{s,1} - \sum_i A_{ni}\, A_{im} \qquad \text{I.C.10}$$

CHAPITRE II

EFFETS DU COUPLAGE SPIN-ORBITE

ET

DU CHAMP MAGNETIQUE SUR LES BANDES

II.I - Effets du couplage spin-orbite

II.II - Effets du champ magnétique

II.III - Conclusion

II.I EFFETS DU COUPLAGE SPIN-ORBITE SUR LES BANDES DE VALENCE

1 - Introduction

2 - Effet du couplage spin-orbite au centre de la zone de Brillonin

3 - Effet du couplage spin-orbite suivant les trois directions de haute symétrie

1 - Introduction

A l'aide de la théorie des groupes, Elliot (1954), Parmenter (1955) et Dresselhaus (1955) ont étudié l'effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence des semi-conducteurs du groupe pontuel Td. Le calcul numérique a été fait pour les composés IV - IV par Kane (1956) et Liu (1962), pour les composés III - V par Doggett (1966) et Braunstein et Kane (1959), pour les composés II- VI par Collins et al (1967) et Shindo et al (1965, 1966) et pour les composés I - VII par Bassani et al (1965), Shindo et al (1965, 1966) et Song (1967a). Dans la plupart de ces cas, on a étudié la levée de la dégénérescence (par le couplage spin-orbite) du sommet de la bande de valence la plus élevée qui se trouve en général au centre de la zone de Brillouin. Il y a aussi quelques études pour les autres points de symétrie élevée. Mais les calculs des bandes avec un hamiltonien avec le couplage spin-orbite sont rares.

Nous avons étudié cet effet en perturbation. L'hamiltonien de la bande de valence se récrit de la manière suivante :

$$H_1 = H + H_{s.o} \qquad \text{II.1}$$

H est l'hamiltonien d'un électron de valence sans couplage spin-orbite tel que :

$$H|j\rangle = Ej|j\rangle \qquad \text{II.2}$$

où Ej et $|j\rangle$ sont les solutions propres de la bande de valence déjà calculée en paragraphe I.II; pour un point quelconque de la Z.B. j = 1, ...,9. Dans une représentation du groupe double chaque vecteur propre est multiplié par les fonctions de spin α et β, donc :

$$|j\alpha\rangle = |j\rangle\,|\alpha\rangle \qquad \text{II.3a}$$

et

$$|j\beta\rangle = |j\rangle\,|\beta\rangle \qquad \text{II.3b}$$

$$H_{s.o} = \frac{1}{4c^2}\,(\overline{\nabla} V \times \overline{\rho}\cdot\overline{\sigma}) \qquad \text{II.4}$$

où c = 137 (en u.a.) et $\overline{\rho}$ et $\overline{\sigma}$ sont respectivement la quantité de mouvement et la matrice de Pauli. V est le potentiel des ions dans le cristal.
Pour un potentiel sphérique nous avons :

$$H_{s.o} = \frac{1}{2}\,\xi(r)\;\overline{l}.\overline{\sigma} \qquad \text{II.5}$$

$$\xi(r) = \frac{1}{2c^2}\;\frac{1}{r}\;\frac{\partial V}{\partial r} \qquad \text{II.6}$$

et $\overline{l}$ est le moment angulaire.

L'expression II.5 est valable seulement pour les potentiels sphériques; comme dans les cristaux V est périodique, on doit donc ajouter une correction à ξ(r).

Lowther (1972) a démontré que cet effet pourrait être assez important dans les cas où le champ cristallin n'est pas de symétrie assez élevée. Nous avons négligé cet effet, car : 1e- le groupe Td a une symétrie assez élevée et 2e- V est très grand près des ions et si nous nous limitons pour nos calculs aux intégrales à un centre dans l'approximation

des liaisons fortes, nous pouvons considérer le potentiel comme sphérique (Bassani et al. 1965).

Pour un vecteur k quelconque les éléments de matrice de l'hamiltonien H_1 seront de deux types :

$$\langle j\alpha|H_1|m\alpha\rangle = E_j\,\delta_{jm} + \langle j|\tfrac{1}{2}\xi(r)1_z|m\rangle \qquad \text{II.7}$$

et

$$\langle j\alpha|H_1|m\beta\rangle = \langle j|\tfrac{1}{2}\xi(r)\left(1_x - i1_y\right)|m\rangle \qquad \text{II.8}$$

1_x, 1_y et 1_z sont les projections du moment angulaire $\overline{1}$. Les éléments de matrice des opérateurs de couplage spin-orbite peuvent être facilement déterminés en écrivant $|m\rangle$ et $|j\rangle$ comme les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. A l'aide des élément de matrice ainsi calculés nous avons diagonalisé le déterminant de l'équation séculaire d'ordre 18 × 18. Dans les deux paragraphes suivants nous calculons l'effet du couplage spin-orbite au centre de la zone de Brillouin et sur les points suivants les trois directions principales.

II.I.2 Effet du couplage spin-orbite au centre de la Z.B.

Le résultat de notre calcul de bandes de valence au point Γ (centre) sans couplage spin-orbite est résumé schématiquement sur la figure II.1. Γ_{15}^{v1}, Γ_{12}, Γ_{15}^{v2} et Γ_1 sont les quatre niveaux des énergies E_1, E_2, E_3 et E_4. Nous désignons par Γ_j^{v1} (Γ_j^{c1}) le 1ième niveau classé respectivement par énergie décroissante (croissante) du haut de la bande de valence (bas de la bande de conductibilité), de symétrie Γ_j.

Fig.II.1

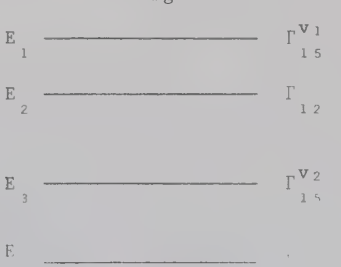


Schéma de bandes de valence au point Γ

Les couplages spin-orbite décomposent Γ_{15} en deux niveaux Γ_8 et Γ_7 de la dégénérescence respective 4 et 2. Les niveaux Γ_{12} et Γ_1 deviennent respectivement 4 et 2 fois dégénérés en raison du couplage spin-orbite (Dresselhauss 1955). Donc en présence du couplage spin-orbite le schéma de bande aura trois niveaux Γ_8 de dégénérescence 4, deux niveaux Γ_7 de dégénérescence 2 et enfin 1 niveau Γ_6 de dégénérescence 2.

Le problème sera simplifié si dès le départ on néglige l'influence des niveaux voisins, compte-tenu du couplage spin-orbite. Dans ce cas, nous aurons à résoudre deux déterminants séculaires d'ordre 6x6 (pour Γ_{15}) et un déterminant d'ordre 4x4 (pour Γ_{12}). Le niveau Γ_1 reste inchangé. Ce comportement du point Γ pourrait se justifier.

Etant donné que la distance des niveaux entre eux est assez grande, on peut négliger leur influence mutuelle due au couplage spin-orbite. Cependant, nous avons préféré tenir compte de l'interaction entre ces niveaux en présence du couplage spin-orbite. Le calcul numérique, nous montre que l'interaction entre les niveaux au point Γ est en fait négligeable.

Les trois représentations dégénérées de $\Gamma_{15}^{v_i}$ $(i = 1,2)$ s'écrivent de la manière suivante :

$$|\Gamma_{15}^{v_i x}\rangle = a_i \psi_{4p}^{x}(Br^-) + b_i \psi_{3d}^{yz}(Cu^+) \qquad \text{II.9.a}$$

$$|\Gamma_{15}^{v_i y}\rangle = a_i \psi_{4p}^{y}(Br^-) + b_i \psi_{3d}^{zx}(Cu^+) \qquad \text{II.9.b}$$

et

$$|\Gamma_{15}^{v_i z}\rangle = a_i \psi_{4p}^{z}(Br^-) + b_i \psi_{3d}^{xy}(Cu^+) \qquad \text{II.9.c}$$

$i = 1,2$

$$|a_i|^2 + |b_i|^2 = 1$$

Les coefficients a_i et b_i sont déjà calculés et leurs valeurs sont les suivantes :

$$a_1 = -0.5275 \quad ; \quad b_1 = 0.8496 \qquad \text{II.10.a}$$

$$a_2 = 0.9204 \quad ; \quad b_2 = 0.3911 \qquad \text{II.10.b}$$

x, y, z, yz, zx, xy représentent les symétries des fonctions atomiques. $\psi_{4p}(Br^-)$ et $\psi_{3d}(Cu^+)$ sont les fonctions atomiques de Br^- et Cu^+ pour les niveaux 4p et 3d.

Les deux représentations de Γ_{12} sont :

$$|\Gamma_{12}^{x^2-y^2}\rangle = \psi_{3d}^{x^2-y^2}(Cu^+) = \gamma_1 \qquad \text{II.11.a}$$

et

$$|\Gamma^{3z^2-r^2}\rangle = \psi_{3d}^{3z^2-r^2}(Cu^+) = \gamma_2 \qquad \text{II.11.b}$$

x^2-y^2 et $3z^2-r^2$ ont les symétries des fonctions atomiques ψ_{3d} de Cu^+.

Le niveau Γ_1 a la symétrie S;

$$|\Gamma_1\rangle = \psi_{4s}(Br^-) = S \qquad \text{II.12}$$

Les expressions II.9.a-c seront représentées par ε_1, ε_2 et ε_3 quand i = 1 et par δ_1, δ_2 et δ_3 quand i = 2.

Les éléments de matrice de l'hamiltonien H_1 (éq. II.1) de type II.7 et II.8 sont donnés dans l'appendice II.A. Les valeurs propres au point Γ sont indiquées dans le tableau II.1

TABLEAU II.1

Symétrie d'état	Γ_8^{v1}	Γ_7^{v1}	Γ_8^{v2}	Γ_8^{v3}	Γ_7^{v2}	Γ_6
Energie en u.a.	-0.4271	-0.4323	-0.4918	-0.9661	-1.0006	-1.0680

Energies des bandes de valence (en u.a.) avec le couplage spin-orbite au centre de la Z.B.

Nous avons obtenu les vecteurs propres en même temps que les valeurs propres. Après l'effet du couplage spin-orbite, nous obtenons les états Γ_8^{v1} et Γ_7^{v1} au sommet de la bande de valence (Γ_{15}^{v1}). Ces deux états contiennent les contributions des états voisins. Les vecteurs propres des états Γ_8^{v1} et Γ_7^{v1} sont les suivants :

$$A_1(\varepsilon_1\alpha + \varepsilon_3\beta) + A_2\gamma_1\beta + A_3\gamma_2\beta + A_4(\delta_1\alpha + \delta_3\beta) \quad \text{II.13:a}$$

$$A_1(\varepsilon_1\beta - \varepsilon_3\alpha) + A_2\gamma_1\alpha + A_3\gamma_2\alpha + A_4(\delta_1\beta - \delta_3\alpha) \quad \text{II.13.b}$$

Γ_{15}^{v1}

$$B_1\left\{(\varepsilon_1 + 2i\varepsilon_2)\alpha - \varepsilon_3\beta\right\} - B_2\gamma_1\beta + B_3\gamma_2\beta - B_4\left\{(\delta_1 + 2i\delta_2)\alpha + \delta_3\beta\right\} \quad \text{II.13.c}$$

$$B_1\left\{-(\varepsilon_1 - 2i\varepsilon_2)\beta - \varepsilon_3\alpha\right\} + B_2\gamma_1\alpha - B_3\gamma_2\alpha + B_4\left\{(\delta_1 - 2i\delta_2)\beta + \delta_3\alpha\right\} \quad \text{II.13.d}$$

$$\Gamma_7^{V1} \quad C_1\{(\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)\beta + \varepsilon_3\alpha\} + C_2\{(\delta_1 + i\delta_2)\beta + \delta_3\alpha\} \quad \text{II.14.a}$$

$$C_1\{(-\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)\alpha + \varepsilon_3\beta\} + C_2\{(-\delta_1 + i\delta_2)\alpha + \delta_3\beta\} \quad \text{II.14.b}$$

A, B et C sont les coefficients de normalisation tel que :

$$\sum_i |A_i|^2 = 1$$

Leurs valeurs sont indiquées dans le tableau II.2

TABLEAU II.2

A_1	$A_2=B_3$	$A_3=B_2$	A_4	B_1	B_4	C_1	C_2
0.704	0.079	0.046 i	0.011	0.406	0.006	0.577	0.017

Valeurs des coefficients de normalisation A, B et C

Dans les expressions II.13.a-d, les seconds et troisièmes termes nous donnent les contributions du niveau Γ_{12} ayant pour symétries $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$. Quant au quatrième terme, il montre la présence du niveau Γ_{15}^{V2}. Ces contributions sont de l'ordre de 0.64 % , 0.21 % et 0.02 %. Dans les représentations de Γ_8^{V1} et Γ_7^{V1} l'influence des niveaux voisins est donc négligeable. De ce fait ces états peuvent être récrits comme suit :

$$\Gamma_8^{V1} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_1\alpha + \varepsilon_3\beta) \quad \text{II.15.a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_1\beta - \varepsilon_3\alpha) \quad \text{II.15.b}$$

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(\varepsilon_1\alpha + 2i\varepsilon_2\alpha - \varepsilon_3\beta) \quad \text{II.15.c}$$

et $\frac{1}{\sqrt{6}}(-\varepsilon_1\beta + 2i\varepsilon_2\alpha - \varepsilon_3\beta)$ II.15.d

Γ_7^{v1}

$\frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\varepsilon_3\alpha + (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)\beta\right\}$ II.16.a

$\frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\varepsilon_3\beta - (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2)\alpha\right\}$ II.16.b

Il est facile de récrire les expressions II.15.a-d dans leur forme habituelle (Kittel 1963, Khan 1970) :

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{(\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)\alpha\right\}$ II.17.a

$\frac{1}{\sqrt{6}}\left\{2\varepsilon_3\alpha - (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)\beta\right\}$ II.17.b

$\frac{1}{\sqrt{6}}\left\{2\varepsilon_3\beta + (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2)\alpha\right\}$ II.17.c

et $\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{(\varepsilon_1 - i\varepsilon_2)\alpha\right\}$ II.17.d

Dans ce calcul nous avons démontré que l'influence des autres niveaux au sommet de la bande de valence (Γ_{15}^{v1}) en présence du couplage spin-orbite est négligeable. Cette démonstration s'applique également aux autres niveaux de valence situés au centre de la zone de Brillouin.

II.I.3 Effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence suivant les trois directions de haute symétrie

Le principe de ce calcul est identique à celui que nous avons appliqué au point Γ. Nous ne répéterons donc pas les détails des calculs relatifs aux trois directions de haute symétrie. Dans l'appendice II.B, nous donnons les éléments de matrice de l'hamiltonien H_1 de direction Δ. Les niveaux d'énergie avec le couplage spin-orbite aux points

X, K et L sur la surface de la zone de Brillouin sont donnés dans les tableaux II.3, II.4, et II.5. Les résultats que nous avons obtenus en calculant les valeurs propres des points intermédiaires situés sur les trois axes, sont indiqués sur les figures II.2.(a-d).

TABLEAU II.3

Symétrie d'état	Energie en u.a.
X_7^{v1}	-0.4988
X_6^{v1}	-0.4993
X_7^{v2}	-0.5000
X_6^{v2}	-0.5108
X_7^{v3}	-0.5113
X_6^{v3}	-0.5315
X_7^{v4}	-0.6764
X_6^{v4}	-0.7088
X_7^{v5}	-1.0729

Energies des bandes de valence (en u.a.) avec couplage spin-orbite au point X $(0,0,\frac{2\pi}{a})$

TABLEAU II.4

Symétrie d'état	Energie en u.a.
$K_3^{v_1}+K_4^{v_1}$	-0.4929
$K_3^{v_2}+K_4^{v_2}$	-0.4971
$K_3^{v_3}+K_4^{v_3}$	-0.4998
$+K_3^{v_4}+K_4^{v_4}$	-0.5079
$K_3^{v_5}+K_4^{v_5}$	-0.5096
$K_3^{v_6}+K_4^{v_6}$	-0.6184
$K_3^{v_7}+K_4^{v_7}$	-0.6675
$K_3^{v_8}+K_4^{v_8}$	-0.7880
$K_3^{v_9}+K_4^{v_9}$	-1.0734

Energies des bandes de valence (en u.a.) avec couplage spin-orbite au point K $(\frac{3\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, 0)$.

TABLEAU II.5

Symétrie d'état	Energie en u.a.
$L_6^{v_1}$	-0.4360
$L_6^{v_2}$	-0.4808
$L_4^{v_1}+L_5^{v_1}$	-0.4827
$L_4^{v_2}+L_5^{v_2}$	-0.4990
$L_6^{v_3}$	-0.5000
$L_6^{v_4}$	-0.5800
$L_4^{v_3}+L_5^{v_3}$	-0.8561
$L_6^{v_5}$	-0.8760
$L_6^{v_6}$	-1.0716

Energies des bandes de valence (en u.a.) avec couplage spin-orbite au point L $(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a})$.

Fig. II.2 a et b .

Effet du couplage spin-orbite sur les deux bandes de valence les plus élevées dans la direction de haute symétrie - a) Λ et Λ , b) Σ

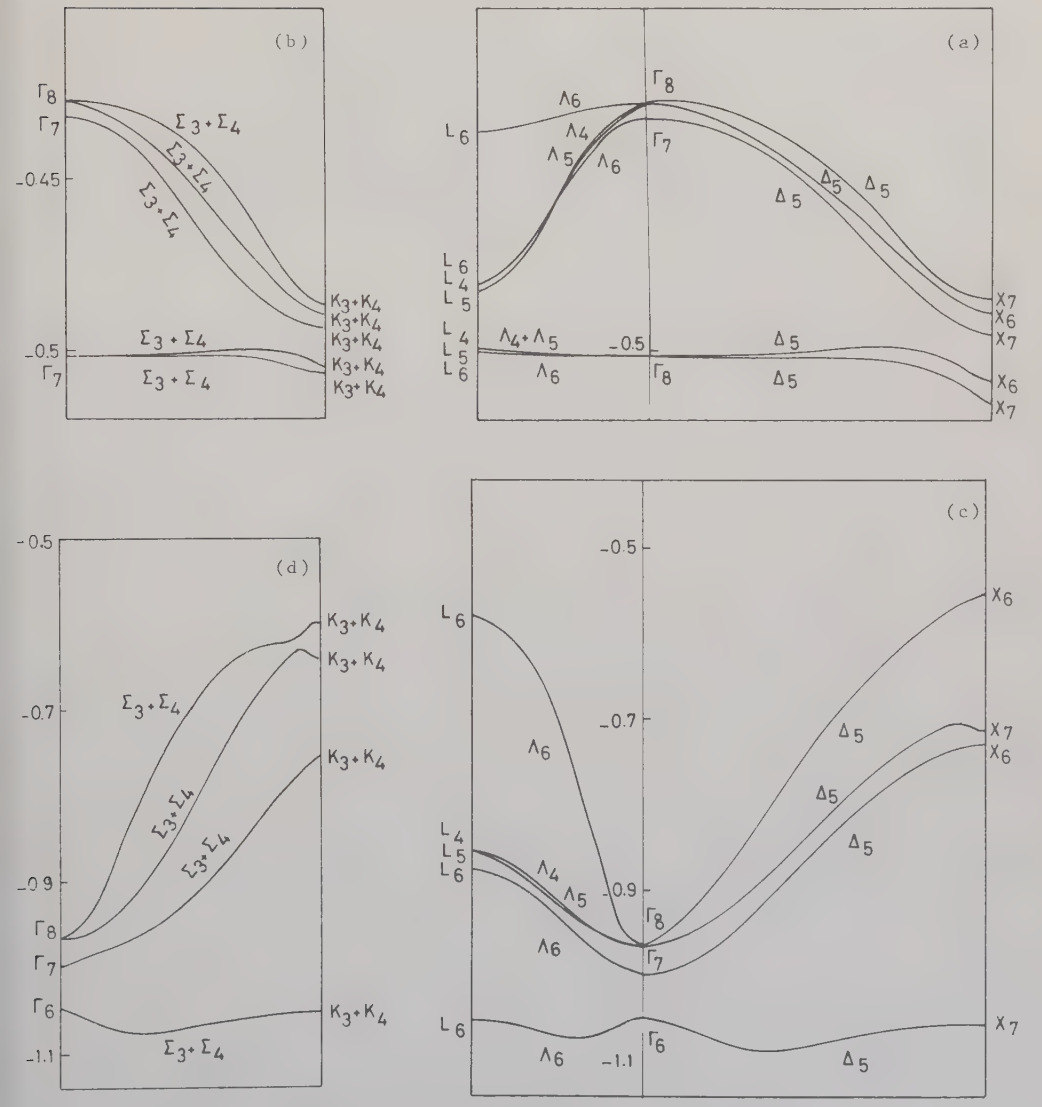


Fig. II.2 c et d . Effet du couplage spin-orbite sur les deux bandes de valence les plus basses dans les directions de haute symétrie c)Δ et Λ, d) Σ

Nous avons montré ci-dessus qu'au centre de la zone de Brillouin, l'influence des niveaux voisins due au couplage spin-orbite est négligeable. Par contre, quand nous nous éloignons du centre, l'interaction entre les niveaux voisins augmente et devient maximum aux points X, L et K sur la surface de Z.B.

II.II. EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE ET CALCUL DES FACTEURS GYROMAGNETIQUES.

1 - Facteur - g d'un électron de conductibilité

2 - Effet du champ magnétique sur le sommet de la bande de valence

II.II.1 Facteur 'g' d'un électron de conductibilité

Comme le sommet (Γ_{15}^{v1}) de la bande de valence est dégénéré et le minimum de la bande de conductibilité (Γ_1^c) est non-dégénéré (sans le couplage spin-orbite) nous adoptons deux différentes méthodes pour ces deux cas. Dans le premier paragraphe nous calculons le facteur 'g' au point Γ_1^c ; dans le second paragraphe, nous étudions l'effet du champ magnétique sur le niveau Γ_{15}^{v1}.

Roth (1960) a établi une formule pour calculer le facteur g à un niveau deux fois dégénéré (avec le couplage spin-orbite) en appliquant l'approximation de la masse effective. L'hamiltonien en approximation de la masse effective en présence du champ magnétique est le suivant (Luttinger et Kohn 1955)

$$H_{ij} = \frac{p^2}{2}\delta_{ij} + 2\mu\beta(\bar{S})_{ij} \cdot \bar{H} + \sum_n{}' \frac{\bar{P}.\bar{\pi}_{in}\ \bar{\pi}_{nj}.\bar{P}}{Eon} \qquad \text{II.18}$$

$\bar{P}$ représente la somme de l'opérateur de mouvement $\bar{p}$ et le vecteur potentiel $\bar{A}$; $(\bar{S})_{ij}$ est l'élément de matrice du spin d'un électron entre les états i et j ; $\mu\beta$ est le magnéton de Bohr et

$$\bar{\pi} = \bar{p} + (\bar{S} \times \bar{\nabla}V)/2c^2 \qquad \text{II.19}$$

La formule nous permettant de calculer le facteur g nous est donnée par le troisième terme de l'équation II.18 :

$$\bar{\sigma}_{ij} \cdot \bar{g} = 4(\bar{S})_{ij} - 2i \sum_{n}{}' \frac{\bar{\pi}_{in} \cdot \bar{\pi}_{nj}}{Eon} \qquad \text{II.20}$$

$\bar{\sigma}$ est le spin de Pauli ; Eon indique la différence entre les énergies des niveaux 0 et n.

Lorsque le couplage spin-orbite

$$H_{s.o} = \frac{1}{2c^2} \bar{S}.\bar{\nabla}V \times \bar{p} = 2\bar{S}.\bar{h} \qquad \text{II.21}$$

est très petit et si on tient compte de la contribution de ce couplage jusqu'au premier ordre, l'expression pour le facteur g déduite en perturbation est la suivante :

$$g = 2\,\mathbf{1} - 2i \sum_{\mu\nu} \frac{1}{Eo\mu\ Eo\nu} \left\{ \bar{h}_{o\mu}\ \bar{p}_{\mu\nu} \times \bar{p}_{\nu o} + \bar{h}_{\mu\nu} \bar{p}_{o\mu} \times \bar{p}_{\nu o} + \bar{h}_{\nu o} \bar{p}_{o\mu} \times \bar{p}_{\mu\nu} \right\} \qquad \text{II.22}$$

$\mathbf{1}$ est une matrice unité ; μ et ν sont les états intermédiaires et 0 est l'état considéré dont nous voulons calculer le facteur g.

Le niveau qui nous intéresse a la symétrie Γ_1 et les niveaux voisins sont de symétrie Γ_{12} et Γ_{15}. L'opérateur $\bar{h}$ possède la symétrie d'un pseudo-vecteur Γ'_{15} D'où :

$$\bar{h}_{o\mu} = \bar{h}_{o\nu} = 0 \qquad \text{II.23}$$

car $\left\langle \Gamma_1 \middle| \Gamma'_{15} \middle| \Gamma \right\rangle = 0$ quand $\Gamma \neq \Gamma'_{15}$

Donc dans l'équation II.22 seul le deuxième terme

$$\bar{h}_{\mu\nu}\ \bar{p}_{o\mu} \times \bar{p}_{\nu o}$$

entre parenthèses II.22 est non nul. L'opérateur $\bar{p}$ est de symétrie Γ_{15}. Aussi quand $\Gamma = \Gamma_{15}$, $\bar{p}_{o\mu} = \left\langle \Gamma_1 \middle| \Gamma_{15} \middle| \Gamma \right\rangle$ est non nul.

Le niveau Γ_{12} de la bande de valence n'apporte aucune contribution au facteur g. Dans le cas de CuCl en présence des deux niveaux Γ_{15}^{v1} et Γ_{15}^{v2} nous avons déjà obtenu l'équation suivante (Khan 1970) :

$$g_{zz} - 2 = + R_e \frac{4}{i} \frac{1}{\left(E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v1}}\right)^2} \left\{ \left\langle \Gamma_{15}^{v1x} | h_z | \Gamma_{15}^{v1y} \right\rangle \times \right.$$

$$\times \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15}^{v1x} \right\rangle \left\langle \Gamma_{15}^{v1y} | p_y | \Gamma_1 \right\rangle + R_e \frac{4}{i} \frac{1}{\left(E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v2}}\right)^2}$$

$$\times \left\{ \left\langle \Gamma_{15}^{v2x} | h_z | \Gamma_{15}^{v2y} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15}^{v2x} \right\rangle \left\langle \Gamma_{15}^{v2y} | p_y | \Gamma_1 \right\rangle \right\}$$

$$+ R_e \frac{8}{i} \frac{1}{\left(E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v1}}\right)\left(E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v2}}\right)} \left\{ \left\langle \Gamma_{15}^{v1x} | h_z | \Gamma_{15}^{v2y} \right\rangle \right.$$

$$\times \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15}^{v1x} \right\rangle \left\langle \Gamma_{15}^{v2y} | p_y | \Gamma_1 \right\rangle \Big\} \qquad \text{II.24}$$

Le schéma des bandes de valence de CuBr (Fig.I.6) montre que $E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v2}}$ est environ six fois plus grand que $E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v1}}$. On peut donc négliger l'effet du niveau Γ_{15}^{v2} par rapport à l'effet du niveau Γ_{15}^{v1}. Nous obtenons une relation simple :

$$g_{zz} - 2 = R_e \frac{4}{i} \frac{1}{\left(E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v1}}\right)^2} \left\{ \left\langle \Gamma_{15}^{v1x} | h_z | \Gamma_{15}^{v1y} \right\rangle \right.$$

$$\times \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15}^{v1x} \right\rangle \left\langle \Gamma_{15}^{v1y} | p_y | \Gamma_1 \right\rangle \Big\} \qquad \text{II.25}$$

Dans l'expression II.25 $E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_{15}^{v1}} = 0.1142$ (u.a.)
$\simeq$ 3.1 eV = bande interdite.

$$i\left\langle \Gamma_{15}^{v_1 x} | h_z | \Gamma_{15}^{v_1 y} \right\rangle = \frac{1}{2}\xi_{4p}|a_1|^2 - \frac{1}{2}\xi_{3d}|b_1|^2$$

$$= \text{couplage spin-orbite de } \Gamma_{15}^{v_1}$$

$$= 0.0052 \text{ u.a.}$$

$$\simeq 0.141 \text{ eV}$$

$$\left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15}^{v_1 x} \right\rangle \left\langle \Gamma_{15}^{v_1 y} | p_y | \Gamma \right\rangle = \left| \left\langle \Gamma_{15}^{v_1 x} | p_x | \Gamma_1 \right\rangle \right|^2$$

En raison de la symétrie, ce facteur sera directement proportionnel au pourcentage d'orbitale p qui se trouve au point $\Gamma_{15}^{v_1}$. Pour CuCl $\left\langle \Gamma_{15}^{v_1 x} | p_x | \Gamma_1 \right\rangle \simeq 0.011$ (Song 1967c) Pour CuBr nous multiplions ce facteur par 1.5, car dans CuBr, le mélange d'orbitale p au point $\Gamma_{15}^{v_1}$ est supérieur de 1.5 à celui de CuCl.

Substituant ces valeurs dans l'expression II.25 :

$$g_{zz} \sim 2 - 0.03$$

$$\sim 1.97 \qquad \text{II.26}$$

Le facteur g d'un électron au point Γ_1 diffère peu de la valeur classique pour un électron libre.

II.II.2 Effet du champ magnétique sur le sommet de la bande de valence

La méthode de Roth (1960) n'est plus valable pour le sommet de la bande de valence, parce que Γ_{15}^{v1} est trois fois dégénéré en l'absence du couplage spin-orbite. Nous étudions l'effet du champ magnétique sur le niveau Γ_{15}^{v1} en perturbation. En présence du couplage spin-orbite et du champ magnétique, l'hamiltonien de la perturbation s'écrit (Schiff 1955)

$$H' = \xi(r)\ \bar{S}.\bar{L} + \mu_\beta\ \bar{H}\ .(\bar{L} + 2\bar{S}) \qquad \text{II.27}$$

Nous calculons l'effet de cette perturbation sur les états fondamentaux de Γ_{15}^{v1} qui sont les suivants :

$$\underline{\phi}_j = \varepsilon_i\ \gamma \qquad \text{II.28}$$

$j = 1, \ldots, 6$ et $i = 1,2,3$

$\gamma = \alpha, \beta$ (les vecteurs du spin)

La matrice 6×6 à résoudre est de la forme

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & & H_{13} & & H_{16} & \\ & H_{11} - W & & H_{36} & & \\ & & -H_{11} - W & & & \\ & & & -H_{11} - W & H_{24} & H_{25} \\ & & & & -H_{11} - W & H_{45} \\ & & & \text{C.C.} & & H_{11} - W \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{II.29}$$

$$H_{ij} = \langle \underline{\phi}_i | H' | \underline{\phi}_j \rangle \qquad \text{II.30}$$

Les éléments de matrice H_{ij} sont donnés dans l'appendice II.C

De l'équation séculaire II.29 nous obtenons les résultats suivants :

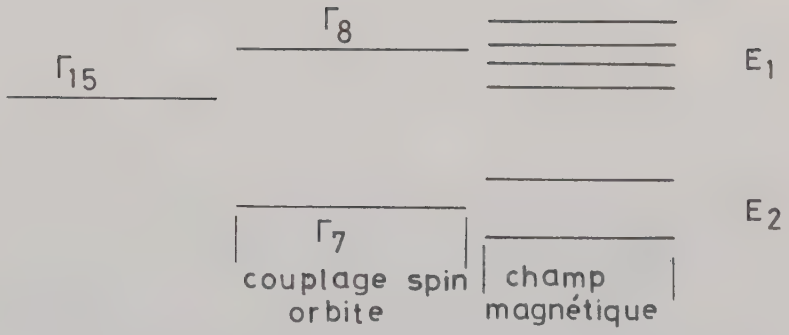
$$E = E_o + A + m_1 g_1 \mu_\beta H \qquad \text{II.31}$$

et

$$E = E_o - 2A + m_2 g_2 \mu_\beta H \qquad \text{II.32}$$

où E_o est le niveau Γ_{15}^{v1} ; A = 0.0017 (u.a.) ; $m_1 = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$; $m_2 = \pm \frac{1}{2}$; $|g_1| = 0.37$; $|g_2| = 1.26$; μ_β est le magnéton de Bohr et H est le champ magnétique.

Fig. II.3



Effet du couplage spin-orbite et du champ magnétique sur le niveau le plus élevé (Γ_{15}) de la bande de valence

II.III. CONCLUSION

Les résultats du calcul de bandes de valence avec le couplage spin-orbite sont représentés sur les figures II.2 (a-d). Nous remarquons les faits suivants :

1) Le maximum de la bande de valence n'est plus au point Γ_8, mais ce déplacement du maximum par rapport au centre de la Z.B. est négligeable;

2) La séparation des niveaux Σ_3 et Σ_4 d'une part et Λ_4 et Λ_5 d'autre part est de l'ordre de 10^{-4} u.a., donc non perceptible.

Ces observations nous montrent que l'effet de l'absence de la symétrie d'inversion n'est pas important. Ceci nous sera utile pour étudier les séries excitoniques dans le chapitre IV.

Nous avons étudié l'effet du champ magnétique sur les points Γ_1^c et Γ_{15}^{v1}, parce que les mesures expérimentales du facteur g n'existe que pour ces deux points (Wecker et al 1971 et Wecker 1972). Les effets du couplage spin-orbite et du champ magnétique sur Γ_{15}^{v1} sont représentés schématiquement sur la figure II.3.

APPENDICE II

Les éléments de matrice de l'hamiltonien avec le couplage spin-orbite

Dans les appendices II.A et B nous écrivons les éléments de matrice de l'hamiltonien II.1 au point Γ et les exprimons suivant la direction de haute symétrie Δ

$$H_1 = H + H_{s.o} \qquad \text{II.1}$$

Nous indiquons par $H_{i,j}$ les éléments de matrice H_1 entre les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$, où

$$|i\rangle = |m\ \alpha\rangle \qquad i = 1, 3, \ldots, 17$$
$$= |m\ \beta\rangle \qquad i = 2, 4, \ldots, 18$$

$m = 1,2, \ldots,9$ sont les états propres pour un point $\bar{k}$ quelconque l'hamiltonien H (sans couplage spin-orbite) déjà calculés. Dans les appendices suivants ξ_{4p} et ξ_{3d} sont les couplages spin-orbite des niveaux atomiques de 4p et 3d de Br^- et Cu^+ respectivement.

$$\xi_{4p} = 1.86 \quad 10^{-2} \text{ u.a.}$$

$$\xi_{3d} = 4.15 \quad 10^{-3} \text{ u.a.}$$

APPENDICE II.A

Les éléments de matrice d'hamiltonien II.1 au point Γ.

$$A = \frac{1}{2}|a_1|^2 \xi_{4p} - \frac{1}{2}|b_1|^2 \xi_{3d}$$

$$B = \frac{1}{2} a_1^* a_2 \xi_{4p} - \frac{1}{2} b_1^* b_2 \xi_{3d}$$

$$C = \frac{1}{2}|a_2|^2 \xi_{4p} - \frac{1}{2}|b_2|^2 \xi_{3d}$$

$$D = \frac{1}{2} b_1 \xi_{3d}$$

$$G = \frac{1}{2} b_2 \xi_{3d}$$

Les valeurs de a_1, b_1, a_2 et b_2 sont données dans le paragraphe II.I.2. Le schéma de bandes de valence au point Γ sans couplage spin-orbite est montré sur la figure II.1.

Les éléments de matrice non-nuls sont les suivants :

$$H_{1,1} = H_{2,2} = H_{3,3} = H_{4,4} = H_{5,5} = H_{6,6} = E_1$$

$H_{1,3}$	$= -iA$	$H_{2,4}$	$= iA$
$H_{1,6}$	$= A$	$H_{2,5}$	$= -A$
$H_{1,8}$	$= -iD$	$H_{2,7}$	$= -iD$
$H_{1,10}$	$= -\sqrt{3}\ iD$	$H_{2,9}$	$= -\sqrt{3}\ iD$
$H_{1,13}$	$= -iB$	$H_{2,14}$	$= iB$
$H_{1,16}$	$= B$	$H_{2,15}$	$= -B$

$$H_{3,6} = -iA \qquad H_{4,5} = -iA$$

$$H_{3,8} = -D \qquad H_{4,7} = D$$

$$H_{3,10} = \sqrt{3}\,D \qquad H_{4,9} = -\sqrt{3}\,D$$

$$H_{3,11} = iB \qquad H_{4,12} = -iB$$

$$H_{3,16} = -iB \qquad H_{4,15} = -iB$$

$$H_{5,7} = 2iD \qquad H_{6,8} = -2iD$$

$$H_{5,12} = -B \qquad H_{6,11} = B$$

$$H_{5,14} = iB \qquad H_{6,13} = iB$$

$$H_{77} = H_{88} = H_{99} = H_{10,10} = E_2$$

$$H_{7,12} = iG \qquad H_{8,11} = iG$$

$$H_{7,14} = G \qquad H_{8,13} = -G$$

$$H_{7,15} = -2iG \qquad H_{8,16} = 2iG$$

$$H_{9,12} = \sqrt{3}\,iG \qquad H_{10,11} = \sqrt{3}\,iG$$

$$H_{9,14} = -\sqrt{3}\,G \qquad H_{10,13} = \sqrt{3}\,G$$

$$H_{11,11} = H_{12,12} = H_{13,13} = H_{14,14} = H_{15,15} = H_{16,16} = E_3$$

$$H_{11,13} = -iC \qquad H_{12,14} = iC$$

$$H_{11,16} = C \qquad H_{12,15} = -C$$

$$H_{13,16} = -iC \qquad H_{14,15} = -iC$$

APPENDICE II.B

Les éléments de matrice d'hamiltonien II.1 aux points suivant la direction Δ

Le schéma de bandes de valence sans couplage spin-orbite est montré sur la figure II.4

Les quatre niveaux Δ_1 pour un point donné sont :

$$\varepsilon_i = a_i|S\rangle + b_i|z\rangle + c_i|xy\rangle + d_i|3z^2-r^2\rangle \qquad i = 1, 2, \ldots, 4$$

Les deux Δ_3 et Δ_4 sont :

$$\delta_i = f_i|x + y\rangle + g_i|yz - zx\rangle$$

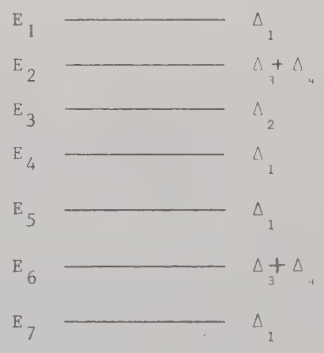
et

$$\eta_i = f_i|x - y\rangle + g_i|yz - zx\rangle \qquad i = 1, 2$$

Le niveau Δ_2 est :

$$\gamma = |x^2 - y^2\rangle$$

Fig. II.4



Les 18 fonctions de base sont les suivantes :

$$|j\rangle = \varepsilon_i\alpha \qquad j = 1, 9, 11, 17 \qquad i = 1, 2, 3, 4$$

$$= \varepsilon_i\beta \qquad = 2, 10, 12, 18$$

$|j\rangle = \delta_i \alpha \qquad j = 3, 13 \qquad i = 1, 2$

$= \delta_i \beta \qquad = 4, 14$

$|j\rangle = \eta_i \alpha \qquad j = 5, 15$

$= \eta_i \beta \qquad = 6, 16$

$|j\rangle = \gamma\ \alpha \qquad j = 7$

$= \gamma\ \beta \qquad = 8$

Les éléments de matrice non-nuls sont les suivants :

$$H_{1,1} = H_{2,2} = E_1$$

$$H_{1,4} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_1(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_1(1-i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_1$$

$$H_{1,6} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_1(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_1(1+i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_1$$

$$H_{1,7} = i c_1^*\ \xi_{3d}$$

$$H_{1,14} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_2(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_2(1-i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_2$$

$$H_{1,16} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_2(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_2(1+i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_2$$

$$H_{2,3} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_1(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_1(-i-1) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_1$$

$$H_{2,5} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_1(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_1(i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_1$$

$$H_{2,8} = - H_{1,7}$$

$$H_{2,13} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_2(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_2(-i-1) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_2$$

$$H_{2,15} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\ b_1^* f_2(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\ c_1^* g_2(i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\ d_1^* g_2$$

$$H_{3,3} = H_{4,4} = H_{5,5} = H_{6,6} = E_2$$

$$H_{3,5} = -H_{4,6} = \left\{ \frac{1}{2}\xi_{4p}|f_1|^2 - \frac{1}{2}\xi_{3d}|g_1|^2 \right\}(i)$$

$$H_{3,8} = -\frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_1^*(1+i)$$

$$H_{3,10} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2 f_1^*(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2 g_1^*(i-1) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_2 g_1^*$$

$$H_{3,12} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3 f_1^*(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3 g_1^*(i-1) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3 g_1^*$$

$$H_{3,15} = -H_{3,16} = \left\{ \frac{1}{2}\xi_{4p}\, f_1^* f_2 - \frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_1^* g_2 \right\}(i)$$

$$H_{3,18} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_1^*(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_1^*(i-1) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_1^*$$

$$H_{4,7} = \frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_1^*(1-i)$$

$$H_{4,9} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2 f_1^*(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2 g_1^*(1+i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_2 g_1^*$$

$$H_{4,11} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3 f_1^*(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3 g_1^*(1+i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3 g_1^*$$

$$H_{4,17} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_1^*(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_1^*(1+i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_1^*$$

$$H_{5,8} = \frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_1^*(1-i)$$

$$H_{5,10} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2 f_1^*(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2 g_1^*(-i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_2 g_1^*$$

$$H_{5,12} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3 f_1^*(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3 g_1^*(-i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3 g_1^*$$

$$H_{5,13} = -H_{6,14} = \left\{ -\frac{1}{2}\xi_{4p}\, f_2 f_1^* + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_2 g_1^* \right\}(i)$$

$$H_{5,18} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_1^*(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_1^*(-i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_1^*$$

$$H_{6,7} = \frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_1^*(-i-1)$$

$$H_{6,9} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2 f_1^*(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2 g_1^*(1-i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_2 g_1^*$$

$$H_{6,11} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3 f_1^*(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3 g_1^*(1-i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3 g_1^*$$

$$H_{6,17} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_1^*(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_1^*(1-i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_1^*$$

$$H_{7,7} = H_{8,8} = E_3$$

$$H_{7,9} = -H_{8,10} = -i\, c_2 \xi_{3d}$$

$$H_{7,11} = -H_{8,12} = -i\, c_3 \xi_{3d}$$

$$H_{7,14} = \frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_2(1+i) = H_{8,15}$$

$$H_{7,16} = \frac{1}{2}\xi_{3d}\, g_2(i-1) = H_{8,13}$$

$$H_{7,17} = -H_{8,18} = -i\, c_4 \xi_{3d}$$

$$H_{9,9} = H_{10,10} = E_4$$

$$H_{9,14} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2^* f_2(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2^* g_2(1-i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, g_2 d_2^*$$

$$H_{9,16} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2^* f_2(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2^* g_2(1+i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, g_2 d_2^*$$

$$H_{10,13} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2^* f_2(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2^* g_2(-1-i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, g_2 d_2^*$$

$$H_{10,15} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_2^* f_2(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_2^* g_2(i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, g_2 d_2^*$$

$$H_{11,11} = H_{12,12} = E_5$$

$$H_{11,14} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3^* f_2(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3^* g_2(1-i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3^* g_2$$

$$H_{11,16} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3^* f_2(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3^* g_2(1+i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3^* g_2$$

$$H_{12,13} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3^* f_2(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3^* g_2(-1-i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3^* g_2$$

$$H_{12,15} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_3^* f_2(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_3^* g_2(i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_3^* g_2$$

$$H_{13,13} = H_{14,14} = H_{15,15} = H_{16,16} = E_6$$

$$H_{13,15} = -H_{14,16} = \left\{ \frac{1}{2}\xi_{4p} |f_2|^2 - \frac{1}{2}\xi_{3d} |g_2|^2 \right\} (i)$$

$$H_{13,18} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_2^*(1-i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_2^*(+i-1) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_2^*$$

$$H_{14,17} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_2^*(-i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_2^*(1+i) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_2^*$$

$$H_{15,18} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_2^*(1+i) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_2^*(-i-1) - \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_2^*$$

$$H_{16,17} = \frac{1}{2}\xi_{4p}\, b_4 f_2^*(i-1) + \frac{1}{2}\xi_{3d}\, c_4 g_2^*(1-i) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi_{3d}\, d_4 g_2^*$$

$$H_{17,17} = H_{18,18} = E_7$$

Pour les deux autres directions de haute symétrie (e.g. Σ et Λ) les éléments de matrice d'hamiltonien II.1 peuvent être calculés de la même manière que pour la direction Δ.

APPENDICE II.C

Les éléments de matrice de l'hamiltonien avec le couplage spin-orbite et le champ magnétique au sommet de la bande de valence

Les éléments de matrice non-nuls de l'hamiltonien II.27 entre les états II.28, sont les suivants :

$$H_{1,1} = \mu_\beta H$$

$$H_{1,3} = (A + B\mu_\beta H)\, i$$

$$H_{1,6} = -A = -H_{2,5}$$

$$H_{3,6} = Ai = H_{4,5}$$

$$H_{2,4} = (-A + B\mu_\beta H)\, i$$

$$A = -\left\{\frac{1}{2}|a_1|^2\, \xi_{4p} - \frac{1}{2}|b_1|^2\, \xi_{3d}\right\}$$

$$B = -|a_1|^2 + |b_1|^2$$

μ_β = le magnéton de Bohr

H = le champ magnétique

CHAPITRE III

COMPARAISON DE CE CALCUL AVEC LES CALCULS PRECEDENTS ET INTERPRETATIONS DE QUELQUES RESULTATS SPECTROSCOPIQUES

III.I - COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS CALCULS

III.II - INTERPRETATION DE QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.III - CONCLUSION

III-I COMPARAISON avec

1. le calcul de bandes de CuCl(Song 1967a et Khan 1972),

2. le schéma de bandes de CuBr extrapolé par Song(1967b),

3. le calcul de Herman et al. (1968) pour quelques points de symétrie élevée.

Nous avons déjà fait remarquer que pour le bromure cuivreux il n'y a pas de calcul ab initio. Song(1967b) a proposé un schéma de bandes pour CuBr à partir de son calcul de bandes de CuCl (Song 1967a). Herman et al. (1968) ont utilisé la méthode des OPW pour calculer les énergies en quelques points de symétrie élevée pour une gamme de semi-conducteurs. Leur resultat pour CuBr est donné dans le tableau I-1. Dans ce qui suit nous comparons notre calcul de bandes avec ceux que nous venons de citer ci-dessus.

III-I-1 Comparaisons entre les schéma de bandes de CuBr et CuCl:-

a) Bandes de valence(Fig. I-6):- Les deux premières bandes de valence de CuBr sont beaucoup plus larges que les bandes correspondantes de CuCl. En particulier la deuxième bande de valence de CuBr issue de 4p de Br^- (avec un petit mélange de 3d de Cu^+) est beaucoup plus large que la deuxième bande de valence de CuCl.La deuxième bande de valence de CuCl a pour origine les orbitales 3p de Cl^-. L'orbitale 4p de Br^- est plus étendue que l'orbitale 3p de Cl^-. Cette grande largeur de la deuxième bande de valence de CuBr n'est donc pas étonnante. Compte-tenu de la présence des orbitales 4p de Br^- (de l'ordre de 28% à $\Gamma_{15}^{V_1}$) on peut expliquer la grande largeur de la première bande de valence de CuBr, par rapport à celle de CuCl. La

proportion d'orbitale 3p de Cl^- pour CuCl à $\Gamma^{V_1}_{15}$ est seulement de l'ordre de 20% (Song 1967c).

Entre ces deux bandes de valence existe une bande interdite. Elle est plus petite pour CuBr que la bande interdite correspondante en CuCl. Ce phénomène concorde avec les expériences des rayons-X mous (Kono et al. 1972 et 1973). Cependant, il faut souligner que pour CuCl cette bande interdite se trouve au centre de la zone de Brillouin tandis que pour CuBr elle se trouve au point X (sur la surface de la zone de Brillouin) .

La troisième bande de valence de CuBr est aussi étroite que celle de CuCl, mais n'est pas aussi éloignée de la deuxième bande que dans le cas de CuCl; la deuxième bande de CuBr est en effet relativement large comme nous l'avons déjà expliqué.

b) Bandes de conductibilité:- Si nous comparons les deux bandes de conductibilité de CuBr avec celles de CuCl respectivement representées sur les figures I-8.6 et I-2, nous remarquons que dans les deux cas la structure est sensiblement la même; elles ont d'ailleurs la même origine. Pour CuCl tout comme pour CuBr les deux bandes auraient pour origine les orbitales 4s et 4p de Cu^+, du point de vue des liaisons fortes, d'où leur similitude. Les deux bandes de conductibilité de CuBr sont séparées par une bande interdite d'environ 0,016 u.a.. Cette bande est de même ordre que pour CuCl.

En résumé nous pouvons donc dire que les deux premières bandes de conductibilité pour CuCl et CuBr ont une structure semblable. Dans les deux cas, les différences entre les bandes de valence s'expliquent par l'extension spatiale différente des orbitales atomiques, 3p de Cl^- et 4p de Br^- en CuCl et CuBr respectivement.

III-I-2 Comparaison entre notre schéma de bandes de CuBr et le Schéma de bandes de CuBr extrapolé par Song:-

Le schéma de bandes de CuBr proposé par song (1967b) est

représenté sur la figure I-3. Ce schéma est le résultat de l'extrapolation directe de son calcul de bandes de CuCl. Il est similaire à celui de CuCl (Fig. I)2) sauf pour quelques transitions interbandes aux points de symétrie élevée. Donc nous trouverons les mêmes similitudes et les mêmes différences entre ce schéma de bandes extrapolé de CuBr (Fig. I-3) et le schéma de bandes de notre calcul qu'entre le schéma de bandes de CuCl (Song 1967a) et le nôtre pour CuBr (Fig. I-6).

III-I-3 Comparaison entre les transitions interbandes de notre calcul et celles calculées par Herman et al.(1968):-

Les résultats de calcul sur quelques points de symétrie élevée pour CuBr sont donnés dans le tableau I-1. Les trois transitions interbandes données dans ce tableau sont les suivantes:

$X_1^c - X_5^v = 7,8$ eV

$L_3^c - L_3^v = 11,2$ eV d'après Herman et al.(1968)

$L_1^c - L_3^v = 7,2$ eV

Dans l'appendice III-A nous avons donné toutes les transitions interbandes permises aux points Γ , X, L et K. Pour comparer les transitions interbandes de notre calcul avec celles de Herman et al. nous donnons ci-dessous les transitions correspondantes :

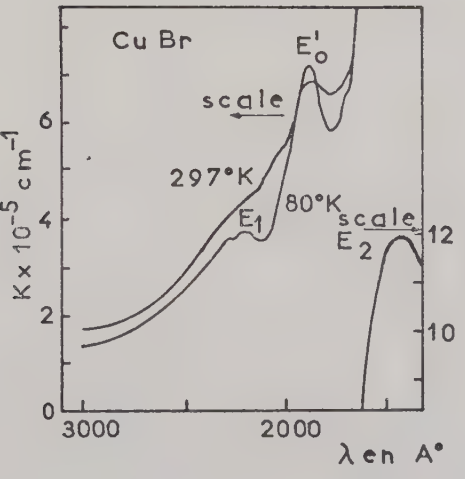
$X_1^c - X_5^v = 10,0$ eV

$L_3^c - L_3^v = 11,1$ eV

$L_1^c - L_3^V = 7,7$ eV d'après notre calcul

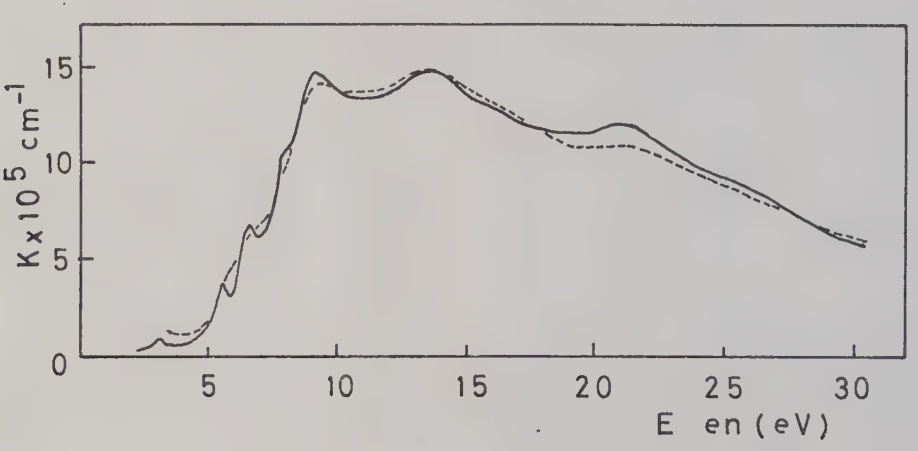
Nous remarquons que la valeur de la transition $X_1^c - X_5^v$ donnée par Herman et al. est très éloignée de celle que nous avons obtenue. Herman et al. par analogie avec les composés isoélectroniques de la structure diamant ont déduit que le minimum de la bande de conductibilité pour la structure de blende au point X est de symétrie X_1. Le minimum au point X dans notre calcul est de symétrie X_3. Donc la transition $X_1^c - X_5^v$ de Herman et al. doit être identifiée ici à la transition $X_3^c - X_5^v$ (=6,6 eV) de notre calcul. Par cette mise au point les résultats des deux calculs deviennent semblables.

FIG. III. 1



Spectre ultra-violet de CuBr (d'après Cardona 1963)

FIG. III. 2



Spectre ultra-violet de CuBr (d'après Ishii et al 1972)

III.II INTERPRETATION DE QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Spectre d'absorption du bromure cuivreux dans les régions du visible et de l'ultraviolet;
2. Spectre de photo-émission;
3. Spectre d'absorption des rayons-X mous;
4. L'effet du champ magnétique

III.II.1 Interprétation du spectre d'absorption du bromure cuivreux dans les régions du visible et de l'ultraviolet

Les expériences spectroscopiques montrent l'existence d'une bande interdite ($\Gamma_{15}^{V1} - \Gamma_{1}^{C} \simeq 3.1$ eV) entre les bandes de valence et de conductibilité. Notre calcul de bandes confirme que le minimum de la bande interdite se trouve au centre de la Z.B. Cardona (1963) et Ishii et al (1972) ont observé plusieurs maxima dans les spectres d'absorption ultraviolet . Leurs résultats sont reportés sur les figures III.1 et III.2 et les valeurs numériques sont représentées dans le tableau III.1.

Energies des pics d'absorption en eV						
Cardona (1963)	5.48 ; 5.60	6.65	7.3	8.9		
Ishii et al (1972)	5.5	6.5	7.2	9.0	14.5	21.0

TABLEAU III.1

Cardona (1963) et Song (1967b) ont indiqué quelques transitions interbandes permises pour expliquer les spectres d'absorption jusqu'à 10 eV. Leurs explications ne sont pas compatibles avec notre calcul de bandes. Les trois premiers pics (5.48 eV, 5.60 eV et 6.65 eV) de Cardona pourraient être attribués à la transition X_5^{v1} (X_1^{v1}) $\longrightarrow$ X_3^c ($\sim$ 6.6 eV). Si on tient compte de l'effet du couplage spin-orbite, les quatre niveaux X_2 , X_1^{v1} , X_5^{v1} et X_3^{v1} se transforment en X_7^{v1} ($\sim$ -0.4988 u.a.), X_6^v ($\sim$ -0.4993 u.a.), X_7^{v2} ($\sim$-0.5000 u.a.) X_6^{v2} ($\sim$ -0.5108 u.a.) et X_7^{v3} ($\sim$ - 0.5113 u.a.). Les niveaux X_6^{v1} et X_7^{v3} ont une forte présence de X_2 et X_3^{v1}, donc les transitions à partir de ces deux niveaux vers X_3^c seront très faibles. Les énergies des transitions (les plus probables) $X_7^{v1} \longrightarrow X_3^c$; $X_7^{v2} \longrightarrow X_3^c$ et $X_6^{v2} \longrightarrow X_3^c$ sont 6.54 eV, 6.57 eV et 6.86 eV respectivement. Les transitions à 7.3$\sim$7.7 eV et 8.9$\sim$9.0 eV correspondent à $X_1^{v2} \longrightarrow X_3^c$ ($\sim$ 7.4 eV) et $X_5^{v1} \longrightarrow X_1^c$ ($\sim$10.0 eV). Ces interprétations sont compatibles avec celles que nous avons déjà données pour les spectres d'absorption ultraviolet de CuCl (Khan 1972). Les deux autres transitions observées par Ishii et al (1972) sont proches des valeurs des transitions interbandes $X_5^{v1} \longrightarrow X_1^c$ ($\sim$15.3 eV) et $X_5^{v1} \longrightarrow X_5^c$ ($\sim$ 21.4 eV).

Dans la région du visible, de nombreuses études ont été faites sur les spectres excitoniques. Le chapitre IV sera consacré à l'étude détaillée de ces spectres. Toutefois, il importe de noter que la séparation de Γ_{15}^{v1} en Γ_8 et Γ_7 ($\sim$ 0.15 eV) observée sur les spectres excitoniques (Lewonczuk 1971) correspond au résultat du calcul de cette séparation qui est de l'ordre de 0.14 eV.

Cardona (1963) a calculé le pourcentage des orbitales p au sommet de la bande de valence à partir du couplage spin-orbite qu'il a déterminé par la séparation des deux séries

Shindo et al (1965 et 1966) ont également calculé le mélange des orbitales p et d à partir de la valeur expérimentale de l'effet du couplage spin-orbite. Suga et al (1971) ont effectué sur les halogénures cuivreux des mesures de rotation de Faraday dans les régions d'absorption excitonique. Grâce à leurs mesures, ils ont réussi à déterminer les valeurs de mélange des orbitales p et d. Dernièrement, Kono et al (1973) ont aussi déterminé ce mélange en analysant le spectre de photo-émission des halogénures de cuivre. Nous récapitulons toutes ces valeurs dans le tableau III.2.

	Cardona (1963)	Shindo et al (1966)	Suga et al (1971)	Kono et al (1973)	Calcul des Bandes
CuCl	25	44	27	24	21 (Song 1967a)
CuBr	36	39	43	51	28 (Khan 1973)
CuI	50	49	60∼90	39	——

TABLEAU III.2

Pourcentage des orbitales p dans la bande de valence la plus élevée.

Les valeurs données par tous les auteurs (sauf Shindo et al) montrent une augmentation du mélange des orbitales p en CuBr par rapport à celui en CuCl. Les valeurs obtenues par le calcul de bandes (colonne 6 du tableau III.2) confirment dans l'ensemble les déductions expérimentales. Les valeurs données par Shindo et al. s'opposent aux valeurs

FIG. III. 3a

Spectre de photo-émission de CuCl (d'après Kono et al 1973)

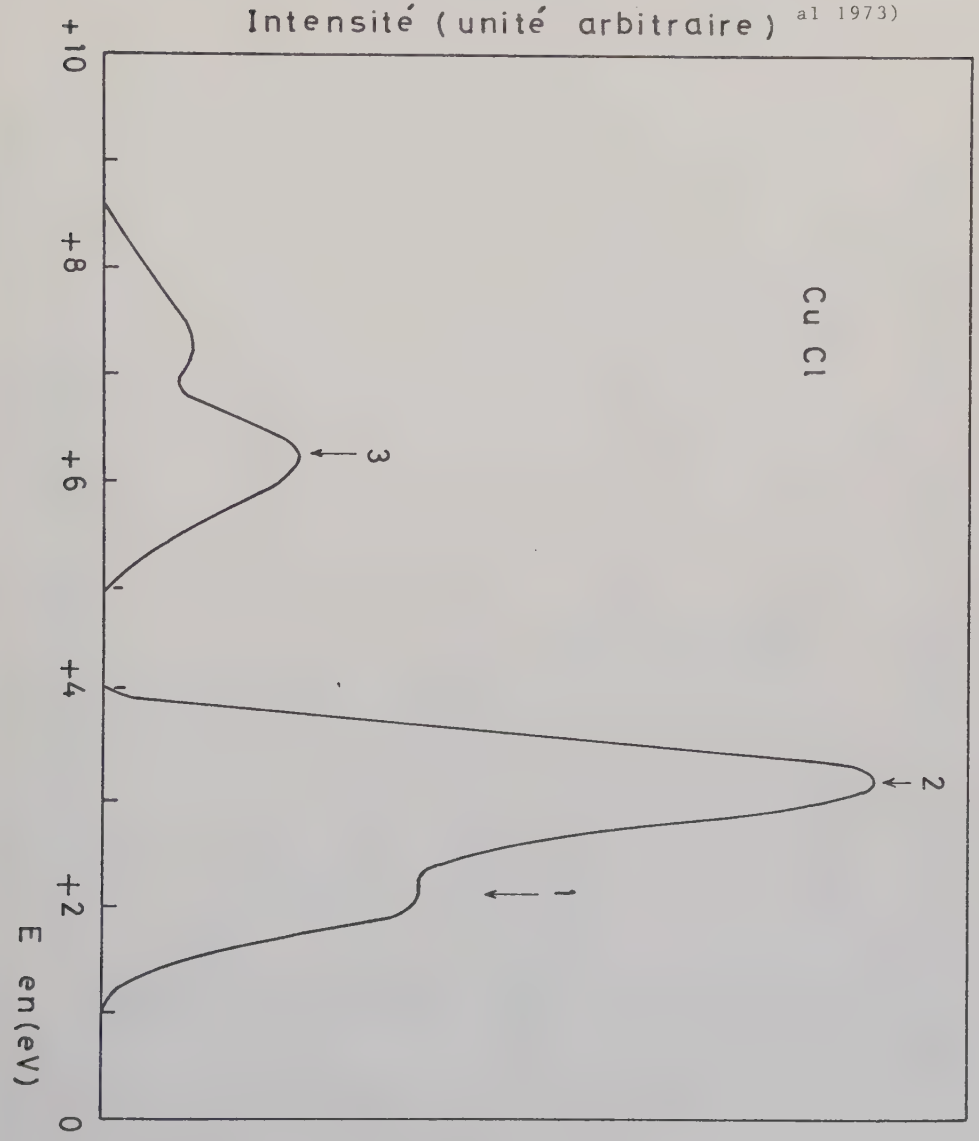


FIG. III. 3b

Spectre de photo-émission de CuBr (d'après Kono et al 1973)

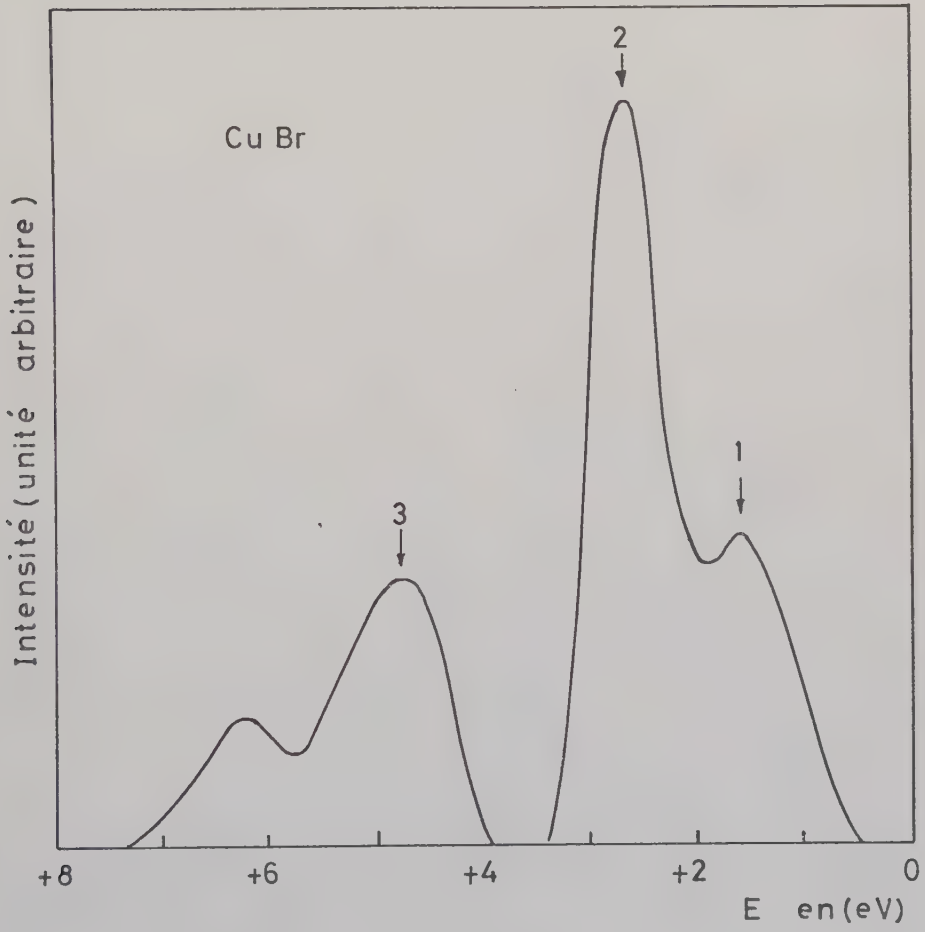
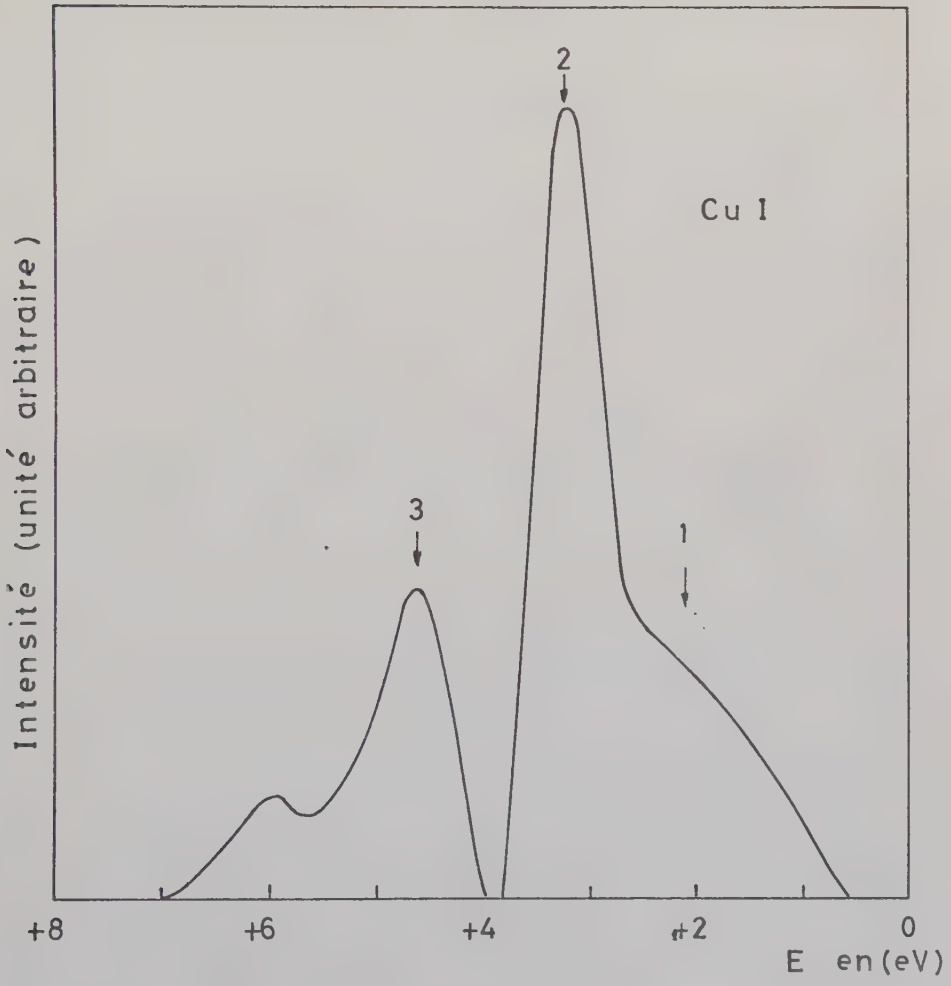


FIG. III. 3c

Spectre de photo-émission de Cu I (d'après Kono et al 1973)



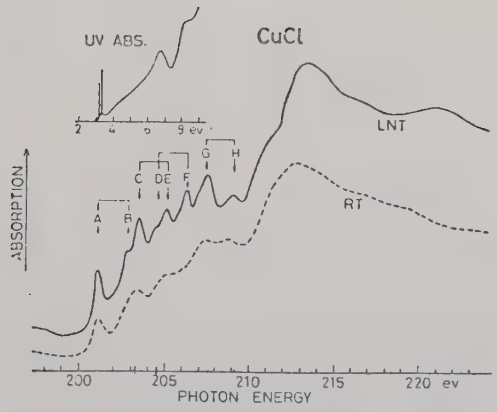
données par les autres auteurs. Mais les valeurs du couplage spin-orbite des niveaux atomiques 3p de Cl^- et 3d de Cu^+ qu'ils ont prises, ne correspondent pas aux valeurs prises par les autres auteurs (par exemple Song 1967c).

III.II.2 Spectres de photo-émission

Kono et al (1972 et 1973) ont étudié les halogénures de cuivre par les rayons-X mous. Ils ont soumis les échantillons aux radiations X de MgKα et ont observé les spectres d'énergie des électrons ainsi excités à partir de la bande de valence. Ce type d'expérience donne une allure générale de la densité d'états des électrons de valence. Le résultat de leur expérience est donné sur les figures III.3 (a-c). Ces figures montrent que chaque spectre est composé de deux bandes, entre lesquelles existe une bande interdite. Celle-ci décroit respectivement de CuCl en CuBr et Cu I. Chaque spectre de photo-émission a un pic très prononcé. Il y a une bosse du côté des basses énergies par rapport à ce pic. Cette bosse est placée à 1.0 eV, 1.25 eV et 1.30 eV du sommet, environ pour CuCl, CuBr et Cu I respectivement. Du côté des énergies plus élevées du pic 2 se trouve une petite bande interdite puis un nouveau pic (3) à une distance de 3.15 eV, 2.20 eV et 1.35 eV environ, pour CuCl, CuBr et Cu I respectivement.

La figure I.9c de la densité d'états 'p+d' montre un pic très important dû aux électrons de symétrie Γ_{12}. Des deux côtés de ce pic se trouvent encore deux autres pics aux distances $\sim$1.36 eV à droite et $\sim$2.18 eV à gauche. Bien que notre calcul de densité d'états ne soit pas très précis, l'accord entre nos valeurs et les valeurs expérimentales est satisfaisant. La décroissance de la largeur de la bande interdite en passant de CuCl à CuBr et à Cu I est également compatible avec les calculs des bandes de CuCl (Song 1967a)

FIG. III.4



Cl⁻L_{23} absorption spectrum of CuCl. The fundamental absorption spectrum is also shown.

Spectre d'absorption des rayons - X mous de CuCl (d'après Sato et al 1971)

et de CuBr (Khan 1973).

III.II.3 Spectre d'absorption des rayons-X mous

Les spectres d'émission et d'absorption des rayons-X mous donnent une information très importante sur la structure d'énergie des bandes des solides. Le spectre d'émission nous donne une vue d'ensemble des états initiaux alors que le spectre d'absorption renseigne sur les états finals. Nous avons déjà utilisé les informations de spectre d'émission de CuBr et les avons comparé avec notre calcul de bandes. Dans ce paragraphe nous allons examiner de plus près les spectres d'absorption des rayons -X mous.

Sato et al (1971) ont étudié une gamme des chlorures des métaux (CuCl, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ $NiCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ et $BaCl_2$) pour obtenir leur spectre d'absorption en rayons X - mous. Dans chaque cas, les longueurs d'onde ont été déterminées en les comparant avec Cl^- $L_{2,3}$ du spectre d'absorption de chlorure de potassium. Nous reproduisons leur spectre d'absorption de CuCl sur la figure III.4. Le résultat d'observation à la température de l'azote liquide (LNT - Liquid nitrogen temperature) est donné par la courbe continue ; la courbe en pointillé représente le spectre d'absorption à la température ambiante (RT - room temperature). La courbe continue montre quatre doublets A-B, C-E, D-F et G-H d'absorption. Chaque doublet a une séparation égale au couplage spin-orbite (1.6 eV) sur l'orbitale 2p de Cl^-. Si le premier doublet est attribué à la transition de l'état 2p de Cl^- à l'état Γ_1^c (le minimum de la bande de conductibilité), les autres doublets pourraient être attribués successivement aux transitions de 2p aux points K_1^c , L_1^c et X_1^c de symétrie élevée. La transition entre les états 2p de Cl^- et X_3^c est également permise, car l'état

X_3^c est le mélange des états de la symétrie p et d. La symétrie de type d par rapport à la symétrie p est négligeable; en conséquence, il est plus raisonnable d'attribuer le quatrième doublet à la transition de 2p de Cl^- à X_1^c qui dans la plupart des cas est de symétrie S. Dans le tableau III.3 nous donnons les positions des 2ième, 3ième et 4ième doublets par rapport au premier. Les valeurs expérimentales de Sato et al (1971) sont inscrites dans la 1ère colonne. Dans les deuxième et troisième colonnes nous avons donné les positions des niveaux K_1^c, L_1^c, et X_1^c par rapport au niveau Γ_1^c d'après le calcul de Song (1967a) et notre calcul de bandes de conductibilité de CuCl (Khan 1972). On peut remarquer que nos valeurs expliquent les positions des doublets observés par Sato et al (1972).

Expérimentale Sato et al (1971)	Théorique (d'après le calul de bandes)	
	Song (1967a)	Khan (1972)
$2^e - 1^{er}$ = 2.3 eV	$K_1^{c1} - \Gamma_1^c$ = 1.20 eV	2.68 eV
$3^e - 1^{er}$ = 3.5 eV	$L_1^{c1} - \Gamma_1^c$ = 1.31 eV	3.74 eV
$4^e - 1^{er}$ = 6.7 eV	$X_1^{c1} - \Gamma_1^c$ = 3.68 eV	6.19 eV

TABLEAU III.3

Les positions des 2ième, 3ième et 4ième doublets par rapport au premier doublet d'absorption des rayons-X mous en CuCl

A l'aide de notre calcul de bandes de CuBr, nous suggérons que : si on effectue des expériences similaires sur CuBr on observera que le spectre d'absorption des rayons-X mous a la même forme que celui de CuCl. Les 2e, 3e et 4e doublets seront distants du premier de 2.76 eV, 3.19 eV et 4.97 eV. Malheureusement à l'heure actuelle les expériences d'absorption des rayons-X mous sur les bromures des métaux ne sont pas possibles pour des raisons techniques étant donné que des ions Br^- sont déjà présents sur la plaque photographique*.

III.II.4 Effet du champ magnétique sur le sommet de la bande de valence

Certier et al (1968 et 1969) ont étudié l'effet Zeeman sur les excitons libres et liés du chlorure cuivreux. A partir de leur expérience, ils ont calculé le facteur de Landé (g) pour un trou à Γ_7. Leur valeur correspond à la valeur théorique (Khan 1970). Wecker et al (1971) et Wecker (1972) ont procédé à des expériences semblables sur les raies excitoniques de CuBr. Ils ont déduit la valeur du facteur de Landé (g) pour la symétrie Γ_8 de la bande de valence la plus élevée. Nous avons fait le même calcul que dans le cas de CuCl (Khan 1973). Le résultat de calcul pour la bande de valence (Γ_{15}^{V1}) de la plus haute énergie est donné sur la figure II.3. La valeur du facteur g ($\sim$ 0.37) pour Γ_8 n'est pas très éloignée de la valeur expérimentale ($\sim$ 0.5) donnée par Wecker (1972).

*Nous remercions M. le Professeur Ishii T. d'avoir correspondu plusieurs fois avec nous à ce sujet.

III.III. CONCLUSION

Ce chapitre nous permet de dégager les points suivants :

- Les structures électroniques de CuBr proposées d'une part par l'extrapolation de la structure électronique de CuCl (Song 1967b) et d'autre part calculées à partir des premiers principes ne sont pas les mêmes ;

- Nous avons expliqué la similitude des bandes de conductibilité et la structure différente des bandes de valence de CuCl et CuBr ;

- Nous avons interprété la plupart des données expérimentales à l'aide de notre calcul de bandes :

1) Les interprétations du spectre d'absorption dans les régions du visible et de l'ultraviolet sont satisfaisantes.

2) Les spectres des photo-émissions confirment les densités d'états des électrons de valence

3) Les résultats expérimentaux concernant l'effet du couplage spin-orbite et du champ magnétique sur les bandes sont compatibles avec notre calcul de bandes

4) Enfin à l'aide de notre calcul nous avons suggéré les formations des core - excitons et nous avons proposé leurs positions dans le spectre d'absorption des rayons-X mous de CuBr.

APPENDICE III. A

Energies interbandes à Γ, X, L et K

à Γ

Transition interbande	Energie interdande (eV)
$\Gamma_{15}^{v1} \longleftrightarrow \Gamma_{1}^{c}$	3.1062
$\Gamma_{15}^{v2} \longrightarrow \Gamma_{1}^{c}$	18.0118
$\Gamma_{15}^{v1} \longrightarrow \Gamma_{15}^{c}$	10.1837
$\Gamma_{15}^{v2} \longrightarrow \Gamma_{15}^{c}$	25.0893
$\Gamma_{1}^{v} \longrightarrow \Gamma_{15}^{c}$	27.5536

à X

Transition interbande	Energie interdande (eV)
$X_5^{v1} \longrightarrow X_3^c$	6.6069
$\longrightarrow X_1^c$	10.0341
$\longrightarrow X_5^c$	16.1323
$X_5^{v2} \longrightarrow X_3^c$	11.8973
$\longrightarrow X_1^c$	15.3245
$\longrightarrow X_5^c$	21.4227
$X_3^{v1} \longrightarrow X_1^c$	10.2544
$\longrightarrow X_5^c$	16.3554
$X_1^{v2} \longrightarrow X_3^c$	7.3957
$\longrightarrow X_5^c$	16.9211
$X_3^{v2} \longrightarrow X_1^c$	25.5762
$\longrightarrow X_5^c$	31.6771

à L

Transition interbande	Energie interbande (eV)
$L_1^{v1} \longrightarrow L_1^{c1}$	6.4872
$\longrightarrow L_1^{c2}$	9.6070
$\longrightarrow L_3^c$	9.8491
$L_3^{v1} \longrightarrow L_1^{c1}$	7.7357
$\longrightarrow L_1^{c2}$	10.8555
$\longrightarrow L_3^c$	11.0976
$L_3^{v2} \longrightarrow L_1^{c1}$	8.2117
$\longrightarrow L_1^{c2}$	11.3315
$\longrightarrow L_3^c$	11.5736
$L_1^{v2} \longrightarrow L_1^{c1}$	10.4203
$\longrightarrow L_1^{c2}$	13.5402
$\longrightarrow L_3^c$	13.7822
$L_3^{v3} \longrightarrow L_1^{c1}$	18.1995
$\longrightarrow L_1^{c2}$	21.3194
$\longrightarrow L_3^c$	21.5614
$L_1^{v3} \longrightarrow L_1^{c1}$	23.7619
$\longrightarrow L_1^{c2}$	26.8818
$\longrightarrow L_3^c$	27.1238

à K

Transition interbande	Energie interbande (eV)	Transition interbande	Energie interbande (eV)
$K_1^{v1} \rightarrow K_1^{c1}$	7.6786	$K_1^{v4} \rightarrow K_1^{c1}$	9.7757
$\rightarrow K_1^{c2}$	10.9806	$\rightarrow K_1^{c2}$	13.0778
$\rightarrow K_1^{c3}$	13.5483	$\rightarrow K_1^{c3}$	15.6454
$\rightarrow K_2^{c}$	13.3117	$\rightarrow K_2^{c}$	15.4088
$K_1^{v2} \rightarrow K_1^{c1}$	7.7928	$K_1^{v5} \rightarrow K_1^{c1}$	11.1221
$\rightarrow K_1^{c2}$	11.0949	$\rightarrow K_1^{c2}$	14.4242
$\rightarrow K_1^{c3}$	13.6626	$\rightarrow K_1^{c3}$	16.9918
$\rightarrow K_2^{c}$	13.3634	$\rightarrow K_2^{c}$	16.7552
$K_2^{v1} \rightarrow K_1^{c1}$	7.7302	$K_2^{v3} \rightarrow K_1^{c1}$	14.3888
$\rightarrow K_1^{c2}$	11.0323	$\rightarrow K_1^{c2}$	17.6909
$\rightarrow K_1^{c3}$	13.6000	$\rightarrow K_1^{c3}$	20.2596
$\rightarrow K_2^{c}$	7.8173	$\rightarrow K_2^{c}$	20.0219
$K_1^{v3} \rightarrow K_1^{c1}$	11.1194	$K_1^{v6} \rightarrow K_1^{c1}$	23.3838
$\rightarrow K_1^{c2}$	13.6870	$\rightarrow K_1^{c2}$	26.6859
$\rightarrow K_1^{c3}$	13.4504	$\rightarrow K_1^{c3}$	29.2536
$\rightarrow K_2^{c}$	7.8200	$\rightarrow K_2^{c}$	29.0169
$K_2^{v2} \rightarrow K_1^{c1}$	11.1221		
$\rightarrow K_1^{c2}$	13.6898		
$\rightarrow K_1^{c3}$	13.4531		
$\rightarrow K_2^{c}$			

CHAPITRE IV

EFFETS DE LA DEGENERESCENCE DE LA BANDE DE VALENCE ET L'ABSENCE DE CENTRE DE SYMETRIE SUR LE SPECTRE EXCITONIQUE DU BROMURE CUIVREUX

IV.I RESUME DU TRAVAIL DE BALDERESCHI ET LIPARI

IV.II MASSE EFFECTIVE DU TROU A Γ_7 DIFFERENTE DE LA MASSE ISOTROPE DU TROU A Γ_8

IV.III MASSES EFFECTIVES DES ELECTRONS DANS LES BANDES DE VALENCE ET CONDUCTIBILITE DE CuBr

IV.IV ENERGIES DE LIAISON ET ELARGISSEMENT DES SERIES EXCITONIQUES DE CuBr

IV.V SPECTRE D'ABSORPTION EXCITONIQUE DE CuBr

IV.VI DISCUSSION ET CONCLUSION

Dans ce chapitre nous étudions les niveaux excitoniques du bromure cuivreux à partir des résultats que nous avons obtenus pour la structure des bandes. Cette étude des niveaux excitoniques sera limitée aux effets suivants :

1) la dégénérescence de la bande de valence;

2) l'absence de centre de symétrie;

3) la masse effective du trou à Γ_7 différente de la masse isotrope du trou à Γ_8 et

4) l'interaction des états discrets d'une série excitonique avec le continuum de l'autre série.

Nous présentons d'abord (paragraphe IV.I) un résume du travail de Baldereschi et Lipari (1970 et 1971) et Lipari et Baldereschi (1971) sur l'étude des niveaux excitoniques dans les semi-conducteurs avec les bandes de valence dégénérées. Dans le paragraphe IV.II nous étendons leur méthode au cas où la masse effective du trou à Γ_7 est différente de celle de la masse isotrope à Γ_8. Ensuite nous calculons (paragraphe IV.III) les masses effectives des électrons dans la bande de conductibilité de plus basse énergie et dans les deux bandes de valence (avec couplage spin-orbite) les plus élevées.

Nous utilisons ces valeurs pour calculer les énergies des liaisons pour les deux premières raies des deux séries excitoniques et ensuite nous calculons l'élargissement de l'état discret qui se trouve dans le continuum de l'autre série excitonique. Enfin dans le dernier paragraphe de ce chapitre nous présentons les données expérimentales et les comparons avec notre calcul.

IV.I. RESUME DU TRAVAIL DE BALDERESCHI ET LIPARI

I. Structure du diamant;

2. Structure de la blende.

Les niveaux excitoniques directs dans les semi-conducteurs avec les bandes de valence dégénérées ont été étudiés par Baldereschi et Lipari (1970 et 1971). Ils ont également étudié l'effet de l'absence de la symétrie d'inversion dans les cristaux tels que les composés de groupe III.V et II.VI. Cette étude peut être également étendue à des composés I.VII. comme les halogénures de cuivre. Ci-dessous nous rappelons brièvement leur méthode de calcul.

Dans les cristaux de la structure du diamant et de la blende, la bande de conductibilité est non-dégénérée, et la bande de valence, en absence de couplage spin-orbite est trois fois dégénérée. Le couplage spin-orbite décompose la bande de valence en deux niveaux de dégénérescences respectives quatre et deux. Le schéma de bande à $\bar{k} = 0$ est représenté sur la figure IV.1. Cette figure montre qu'à partir de deux bandes de valence, il y a deux séries excitoniques. Ces deux séries sont appelées : a) série diffuse (à partir de Γ_8) et b) série fine (à partir de Γ_7). Les deux séries seront déplacées entre elles par Δ (le couplage spin-orbite) La figure IV.2 montre schématiquement les formations des deux séries. Pour la structure de bande représentée sur la figure IV.1 l'hamiltonien pour le mouvement relatif d'un électron et du trou peut s'écrire (Dresselhaus 1956 et Luttinger et Kohn 1955).

$$H_{ex}(\bar{p}) = \left(\frac{p^2}{2m_e^*} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right) I - H_v(\bar{p}) \qquad \text{IV.1.1}$$

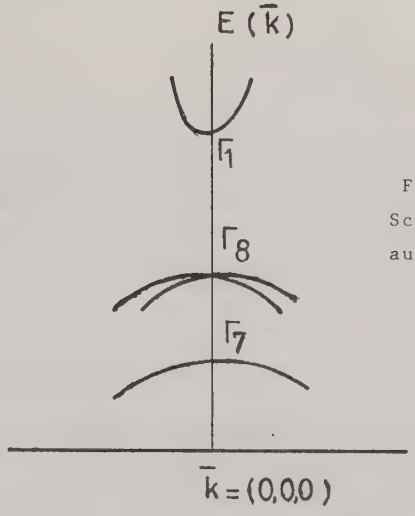
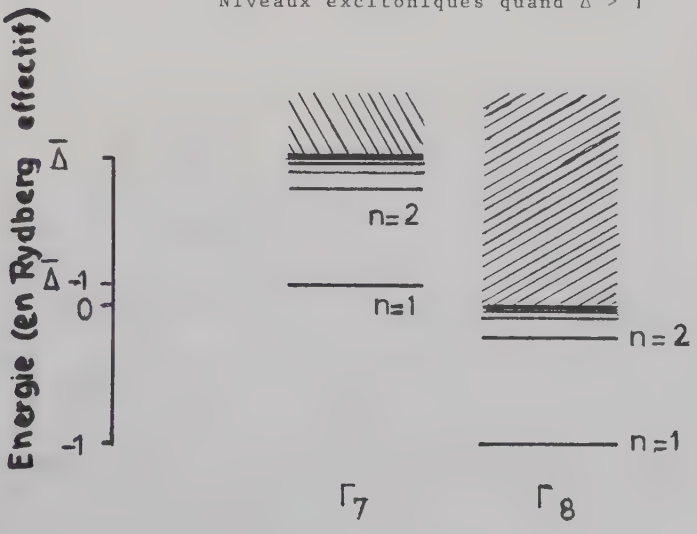


Fig. IV.1
Schéma de bandes
au point Γ

Fig. IV.2
Niveaux excitoniques quand $\bar{\Delta} > 1$



où $\bar{p}$ est la quantité de mouvement relative d'un électron par rapport au trou; m_e^* est la masse effective d'un électron; ε est la constante diélectrique statique; r est la distance entre l'électron et le trou; I est une matrice unité 6 x 6; $H_o(\bar{p})$ est la matrice qui décrit l'énergie cinétique du trou à $\bar{k} = 0$.

IV.I.1 Structure du diamant

Pour la structure du diamant l'hamiltonien IV.1.1. est le suivant :

$$H_{ex}(\bar{p}) = \begin{vmatrix} P+Q & L & M & 0 & (i/\sqrt{2})L & -i\sqrt{2}\,M \\ & P-Q & 0 & M & -i\sqrt{2}\,Q & i\sqrt{3/2}\,L \\ & & P-Q & -L & -i\sqrt{3/2}\,L^* & -i\sqrt{2}\,Q \\ & & & P+Q & -i\sqrt{2}\,M^* & -(i/\sqrt{2})\,L^* \\ & C.C. & & & P+\Delta & 0 \\ & & & & & P+\Delta \end{vmatrix}$$

IV.1.2

où

$$P = \frac{p^2}{2\mu_o} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \qquad \text{IV.1.3.a}$$

$$Q = \frac{p_x^2 + p_y^2 - 2p_z^2}{2\mu_1} \qquad \text{IV.1.3.b}$$

$$L = -i\,\frac{(p_x - ip_y)p_z}{2\mu_2} \qquad \text{IV.1.3.c}$$

$$M = \sqrt{3}\,\frac{p_x^2 - p_y^2}{2\mu_1} - i\,\frac{p_x p_y}{2\mu_2} \qquad \text{IV.1.3.d}$$

Dans les expressions IV.1.3 (a-d) les masses μ_o, μ_1 et μ_2 sont :

$$\frac{1}{\mu_0} = \frac{1}{m_e^*} - \frac{2A}{\hbar^2} \qquad \text{IV.1.4.a}$$

$$\frac{1}{\mu_1} = -\frac{B}{\hbar^2} \qquad \text{IV.1.4.b}$$

et

$$\frac{1}{\mu_2} = \frac{2}{\hbar^2}\,(C^2 + 3B^2)^{1/2} \qquad \text{IV.1.4.c}$$

A, B et $|C|^2$ sont les paramètres de la masse effective de Dresselhaus - Kip - Kittel (1955). Ils ont démontré qu'au point de la symétrie Γ_8, l'équation d'énergie s'écrit :

$$E(k) = Ak^2 \pm \left[B^2k^4 + C^2 \sum_{\alpha\neq\beta} \frac{1}{2}\, k_\alpha^2\, k_\beta^2 \right]^{1/2} \qquad \text{IV.1.5.}$$

Les indices α et β remplacent x, y et z.

Les opérateurs P, Q, L et M ont diverses propriétés de symétrie. L'opérateur P a la symétrie de type - s et les autres ont la symétrie de type - d. Donc l'hamiltonien IV.1.2 peut être décomposé en deux parties :

$$H_{ex} = H_s + H_d \qquad \text{IV.1.6.}$$

où

$$H_s = \begin{vmatrix} P & & & & 0 & \\ & P & & & & \\ & & P & & & \\ & & & P & & \\ & & & & P+\Delta & \\ 0 & & & & & P+\Delta \end{vmatrix} \qquad \text{IV.1.7.a}$$

et

$$H_d = \begin{vmatrix} Q & L & M & 0 & (i/\sqrt{2})L & -i\sqrt{2}\,M \\ & -Q & 0 & M & -i\sqrt{2}\,Q & i\sqrt{3/2}\,L \\ & & -Q & -L & -i\sqrt{3/2}\,L^* & -i\sqrt{2}\,Q \\ & & & Q & -i\sqrt{2}\,M^* & (-i/\sqrt{2})L^* \\ & C.C. & & & 0 & 0 \\ & & & & & 0 \end{vmatrix} \qquad \text{IV.1.7.b}$$

L'opérateur H_s présente la formation d'un exciton à cause de l'interaction coulombienne entre un électron et un trou de masse effective isotrope; l'opérateur H_d est la partie d'hamiltonien qui intervient à cause de la présence de l'anisotropie dans la bande de valence. En général les masses μ_1 et μ_2 sont très grandes par rapport à la masse μ_o, donc les opérateurs Q, L et M sont très petits par rapport à l'opérateur P. L'opérateur H_d qui ne contient que les opérateurs Q, L et M peut être traité comme une perturbation sur l'opérateur H_s.

Les équations séculaires pour l'hamiltonien H_s peuvent être résolues immédiatement à l'aide des vecteurs propres :

$$\left|\begin{bmatrix} n \\ k \end{bmatrix}, l, m, i\right\rangle = \left|\begin{bmatrix} n \\ k \end{bmatrix}, l, m\right\rangle |i\rangle \qquad \text{IV.1.8.}$$

où $\left|\begin{bmatrix} n \\ k \end{bmatrix}, l, m\right\rangle$ sont les fonctions hydrogénoïdes avec n pour l'état discret et k pour le continuum. i = 1, ...,4 indique la première série excitonique à partir de Γ_8 (quatre fois dégénéré) et i = 5,6 indique la deuxième série à partir de Γ_7 (deux fois dégénéré). Si on utilise

$$R_o = \frac{\mu_o}{2\varepsilon^2} \qquad \text{IV.1.9.}$$

comme unité de l'énergie effective et

$$a_o = \frac{\varepsilon}{\mu_o} \qquad \text{IV.1.10.}$$

comme rayon de Bohr effectif, on obtient dans ces unités les valeurs propres pour l'hamiltonien H_s :

$$E_{ni} = \begin{cases} -\frac{1}{n^2} & i = 1,2,3,4 \\ \bar{\Delta} - \frac{1}{n^2} & i = 5,6 \end{cases} \qquad \text{IV.1.11.}$$

$\bar{\Delta}$ est le couplage spin-orbite mesuré en R_o. Pour le continuum n en IV.1.11. est remplacé par $n = -i/k$.

Si on considère que H_d est une perturbation, on peut déduire que pour les états excitoniques 1s et 2s la contribution non nulle aux énergies respectives est obtenue seulement à partir d'une perturbation de second ordre. Les contributions de H_d aux états 1s et 2s de séries excitoniques diffuses et fines sont données par les équations suivantes :

$$\Delta E_d(1s) = -\frac{4}{5} \not{\Phi} (\mu_o, \mu_1, \mu_2) \left[s_1(0) + s_1(\bar{\Delta}) \right] \qquad \text{IV.1.12.a}$$

$$\Delta E_d(2s) = -\frac{1}{10} \not{\Phi} (\mu_o, \mu_1, \mu_2) \left[s_2(0) + s_2(\bar{\Delta}) \right] \qquad \text{IV.1.12.b}$$

$$\Delta E_f(1s) = -\frac{8}{5} \not{\Phi} (\mu_o, \mu_1, \mu_2)\, T_1(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.1.12.c}$$

et

$$\Delta E_f(2s) = -\frac{1}{5} \not{\Phi} (\mu_o, \mu_1, \mu_2)\, T_2(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.1.12.d}$$

Dans cet ensemble, les deux premières équations représentent les contributions de H_d aux séries diffuses et les deux autres aux séries fines.

La figure IV.2 montre que pour $\bar{\Delta} \geqslant 1$ les états discrets de la série fine peuvent se trouver dans le continuum de la série diffuse. Il y aura une interaction par H_d entre les états discrets de la série fine et le continuum de la série diffuse et donc les états discrets subissent un élargissement à cause de cette interaction. Les largeurs aux mi-hauteurs des états 1s et 2s de la série fine sont :

$$\Gamma^{f}(1s) = \bar{\phi}\ (\mu_o,\ \mu_1,\ \mu_2)\ \gamma_1(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.1.13.a}$$

et

$$\Gamma^{f}(2s) = \bar{\phi}\ (\mu_o,\ \mu_1,\ \mu_2)\ \gamma_2(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.1.13.b}$$

Dans les expressions IV.1.12 (a-d) et IV.1.13 (a-b)

$$\bar{\phi}\ (\mu_o,\ \mu_1,\ \mu_2) = 8\left[\left(\frac{\mu_o}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\mu_o}{\mu_2}\right)^2\right] \qquad \text{IV.1.14}$$

Le facteur $\bar{\phi}\ (\mu_o,\ \mu_1,\ \mu_2)$ est la fonction du rapport de μ_o par rapport à μ_1 et μ_2. En absence d'anisotropie de la masse effective du trou en bande de valence $\bar{\phi}\ (\mu_o,\ \mu_1,\ \mu_2)$ sera nul.

Donc la contribution d'interaction entre les états excitoniques dûs à l'opérateur H_d dépend directement de la grandeur du facteur $\bar{\phi}\ (\mu_o,\ \mu_1,\ \mu_2)$

Les fonctions s_1, s_2, T_1, T_2, γ_1 et γ_2 sont données dans l'appendice III.A ainsi que la méthode détaillée qui nous permet d'obtenir les expressions qui les contiennent. La figure IV.3 représente les fonctions $s_1(\bar{\Delta})$, $s_2(\bar{\Delta})$, $T_1(\bar{\Delta})$ et $T_2(\bar{\Delta})$ et la figure IV.4, les fonctions $\gamma_1(\bar{\Delta})$ et $\gamma_2(\bar{\Delta})$ pour $\bar{\Delta} \gg 1$. Les valeurs des fonctions $s_1(0)$ et $s_2(0)$ sont :

$$s_1(0) = 0.2246 \qquad \text{et} \qquad s_2(0) = 0.7024 \qquad \text{IV.1.15.}$$

Les contributions de H_d aux états 1s et 2s des séries excitoniques diffuses proviennent de deux types d'interaction -1) les interactions intraséries d'une part et 2) les interactions interséries d'autre part.
Les interactions intraséries sont $s_1(0)$ et $s_2(0)$ lorsque les interactions interséries sont $s_1(\bar{\Delta})$ et $s_2(\bar{\Delta})$. Dans les expressions IV.1.12 (c-d) et IV.1.13 (a-b) nous avons les fonctions T_1, T_2, γ_1 et γ_2 qui dépendent uniquement de $\bar{\Delta}$;

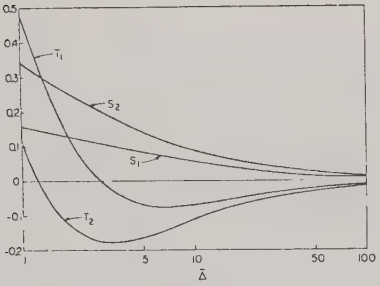


Fig. IV.3

Fonctions s_1 , s_2

T_1 et T_2

(d'après Baldereschi et Lipari 1971)

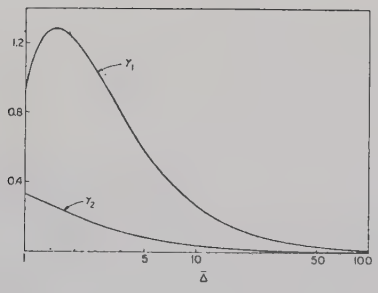


Fig. IV.4

Fonctions γ_1 et γ_2

(d'après Baldereschi et Lipari 1971)

donc les raies excitoniques de la série fine n'interagissent pas entre elles car on n'a pas pour Γ_7 l'anisotropie de la masse présente en Γ_8 . L'effet de l'opérateur H_d sur les séries fines dépend uniquement de l'interaction interséries.

IV.I.2 Structure de la blende

En raison de l'absence de la symétrie d'inversion, un terme linéaire en $\bar{p}$ s'ajoute à l'hamiltoniend'exciton pour la structure de diamant

$$H_{ex}^{bz} = H_{ex}^{diam} + H_p = H_s + H_d + H_p \qquad \text{IV.1.16}$$

L'opérateur H_p de l'hamiltonien dans l'expression IV.1.16 agit seulement sur la série diffuse. C'est une matrice d'ordre 4x4. (Luttinger et Kohn 1955, Dresselhaus et al 1955 et Paramentier 1955).

$$H_p(\bar{p}) = \begin{vmatrix} 0 & U & -V & \sqrt{3}U^* \\ & 0 & -\sqrt{3}U & V \\ & & 0 & U \\ C.C. & & & 0 \end{vmatrix} \qquad \text{IV.1.17}$$

où

$$U = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\mu_o}{\mu_3} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \qquad \text{IV.1.18.a}$$

$$V = i\sqrt{3} \frac{\mu_o}{\mu_3} \frac{\partial}{\partial z} \qquad \text{IV.1.18.b}$$

$$\mu_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} (\hbar/a_o)(1/c') \qquad \text{IV.1.18.c}$$

Pour la structure de la blende Dresselhaus (1956) a démontré que :

$$2c' \quad \frac{\Lambda \setminus a}{z} \qquad \text{IV.1.19}$$

Δ est le couplage spin-orbite; a est la constante de la maille et z le nombre atomique du composé.

Dans l'hamiltonien IV.1.16 la partie $H_d + H_p$ est traitée comme une perturbation sur H_s. La contribution de la partie H_d est la même qu'avant. La partie H_p donne une contribution à 1s de la série diffuse :

$$\Delta E_p^d(1s) = -\frac{9}{4} (\mu_o/\mu_3)^2 \qquad \text{IV.1.20}$$

Pour les cristaux de la structure diamant, la partie H_p est nulle, donc μ_3 doit tendre vers l'infini pour ces cristaux. Pour les cristaux de la structure de la blende, μ_3 doit avoir une valeur très grande. D'ailleurs Dresselhaus (1956) a déjà démontré qu'à partir de l'expression IV.1.19 le paramètre c' en général est très petit (de l'ordre de 10^{-4}); donc μ_3 sera très grand.

En conclusion on peut dire que la partie H_p de l'hamiltonien donnera une contribution négligable.

IV.II. MASSE EFFECTIVE DU TROU A Γ_7 DIFFERENTE DE LA MASSE ISOTROPE A Γ_8

1) Structure du diamant

2) Structure de la blende

Dans le formalisme présenté ci-dessus, la masse effective du trou à Γ_7 a été prise égale à celle de la masse isotrope du trou à Γ_8. Dans ce paragraphe nous allons traiter maintenant le cas où les deux masses sont différentes.

IV.II.1 Structure du diamant

Dans ce cas la méthode poursuivie est la même que la méthode précédente sauf que la partie H_s d'hamiltonien est sous la forme :

$$H_s = \begin{vmatrix} P & & & & & \\ & P & & 0 & & \\ & & P & & & \\ & & & P & & \\ & & & & P_1 + \Delta & \\ & 0 & & & & P_1 + \Delta \end{vmatrix} \qquad \text{IV.2.1}$$

Δ est le couplage spin-orbite; P est le même opérateur que en IV.1.3.a et

$$P_1 = \frac{p^2}{2\mu_{oo}} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \qquad \text{IV.2.2}$$

$$\frac{1}{\mu_{oo}} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \qquad \text{IV.2.3}$$

m_h^* est la masse effective du trou à Γ_7 .

Les valeurs propres de IV.2.1 sont :

$$E_{ni} = \begin{cases} -\frac{1}{n^2} & i = 1,2,3,4 \\ \overline{\Delta} - \frac{1}{\beta n^2} & i = 5,6 \end{cases} \qquad \text{IV.2.4}$$

$$\beta = \frac{a_{oo}}{a_o} = \frac{\mu_o}{\mu_{oo}} = \frac{R_o}{R_{oo}} \qquad \text{IV.2.5.a}$$

Toutes les quantités d'indice 'oo' appartiennent aux séries fines des excitons. Le facteur β représente le rapport du rayon de Bohr effectif de la série fine à celui de la série diffuse.

$$R_{oo} = \frac{\mu_{oo}}{2\varepsilon^2} \qquad \text{IV.2.5.b}$$

$$a_{oo} = \varepsilon/\mu_{oo} \qquad \text{IV.2.5.c}$$

L'expression IV.2.4. est exactement la même que l'expression IV.1.11 excepté le terme $1/\beta$ qui intervient en raison des deux masses effectives μ_{oo} et μ_o différentes.

En ajoutant l'effet de la perturbation de H_d, les expressions IV.1.12 (a-d) sont remplacées par les relations :

$$\Delta E_d(1s) = -\frac{4}{5} \phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2) \left[s_1(0) + s_1(\overline{\Delta}, \beta) \right] \qquad \text{IV.2.6.a}$$

$$\Delta E_d(2s) = -\frac{1}{10} \phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2) \left[s_2(0) + s_2(\overline{\Delta}, \beta) \right] \qquad \text{IV.2.6.b}$$

$$\Delta E_f(1s) = -\frac{8}{5} \phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2) \left[T_1(\overline{\Delta}, \beta) \right] \qquad \text{IV.2.6.c}$$

$$\Delta E_f(2s) = -\frac{1}{5} \phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2) \left[T_2(\overline{\Delta}, \beta) \right] \qquad \text{IV.2.6.d}$$

Fig. IV. 5

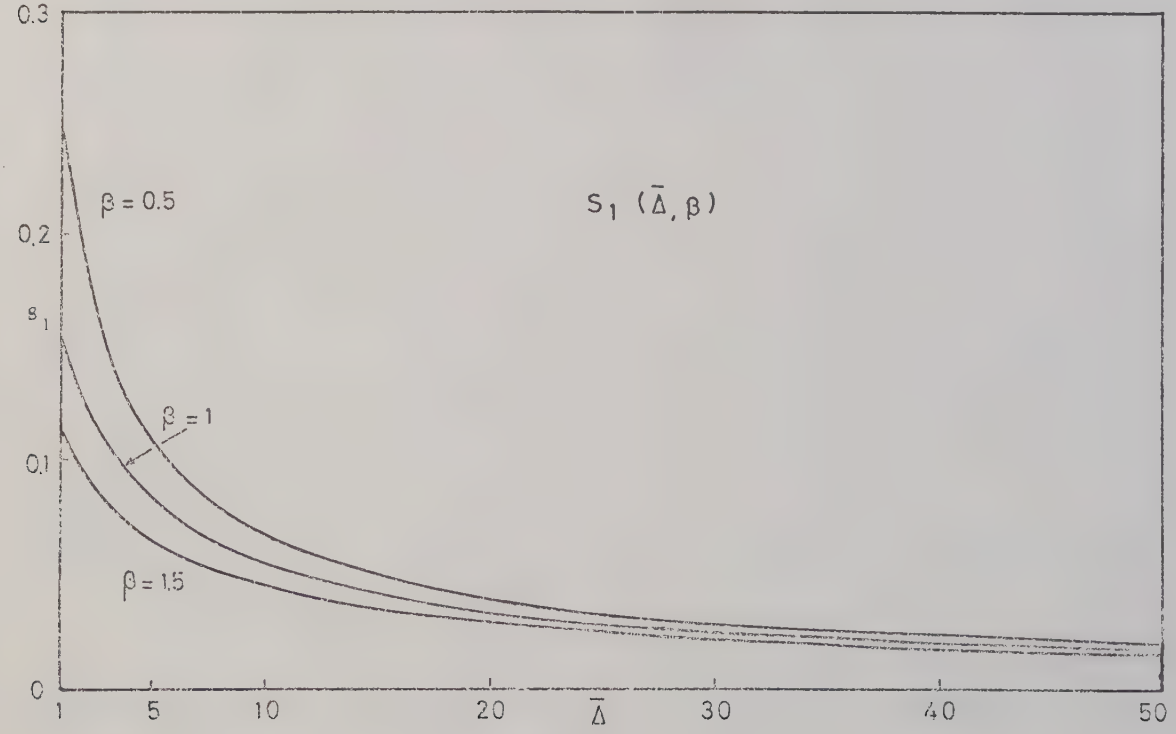
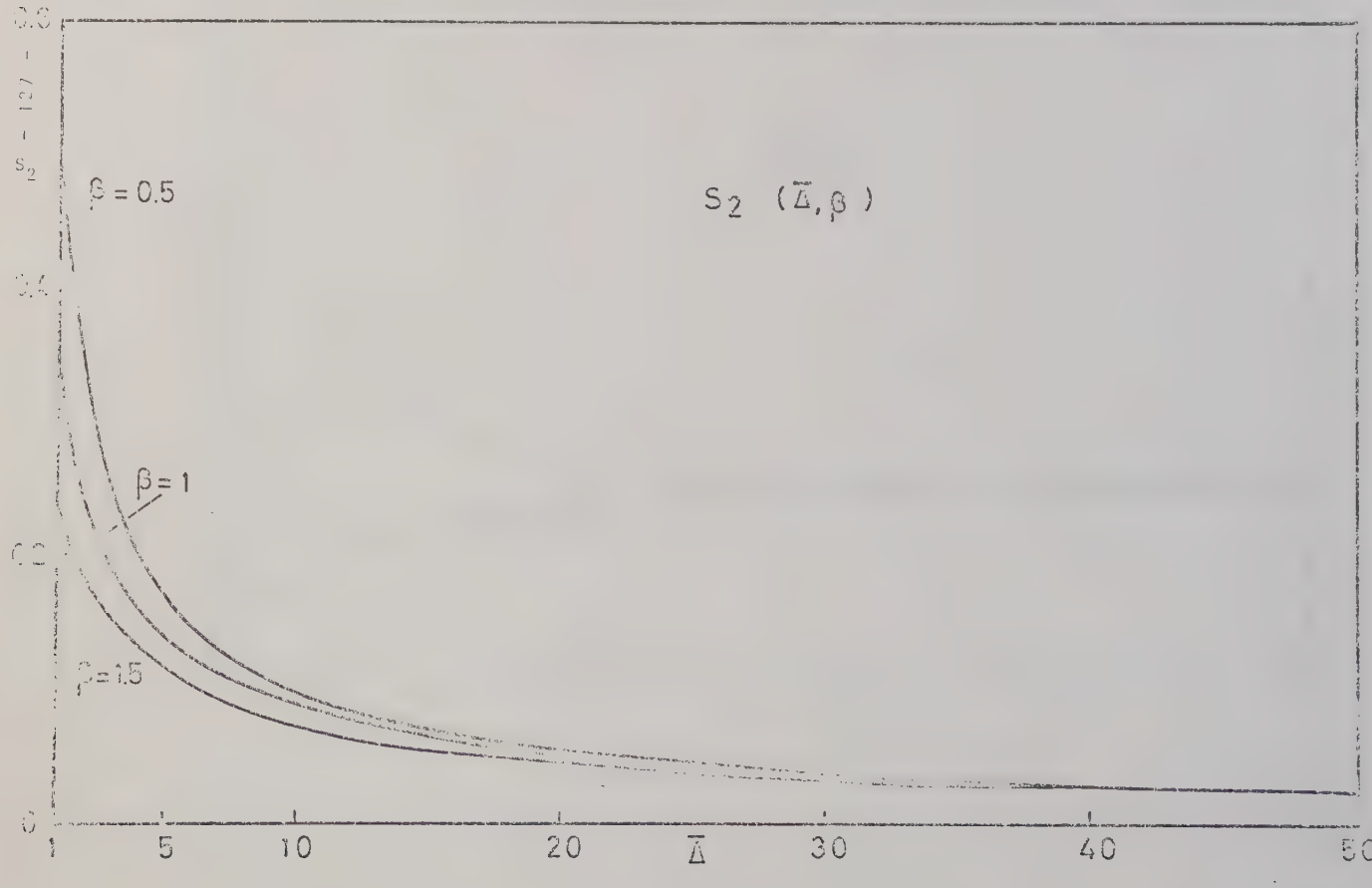

0.3
0.2
0.1
0
s_1
$\beta = 0.5$
$\beta = 1$
$\beta = 1.5$
$S_1\ (\bar{\Delta}, \beta)$
1
5
10
20
30
40
50
$\bar{\Delta}$

Fig. IV.6



S_2
$\beta = 0.5$
$S_2\ (\bar{\Delta}, \beta)$
$\beta = 1$
$\beta = 1.5$
0
1
5
10
20
$\bar{\Delta}$
30
40
50

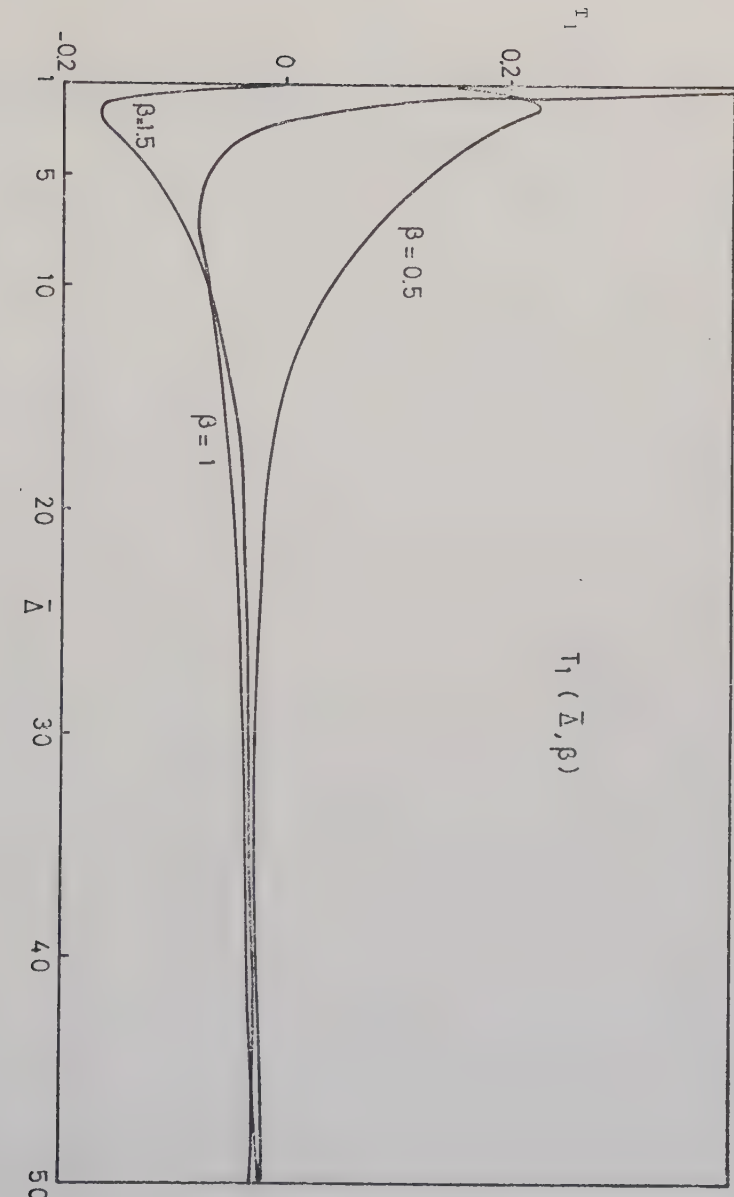

T_1
0.2
0
-0.2
1
5
10
20
30
40
50
$\bar{\Delta}$
$T_1(\bar{\Delta}, \beta)$
$\beta = 0.5$
$\beta = 1$
$\beta = 1.5$

Fig. IV.7

Fig. IV.8

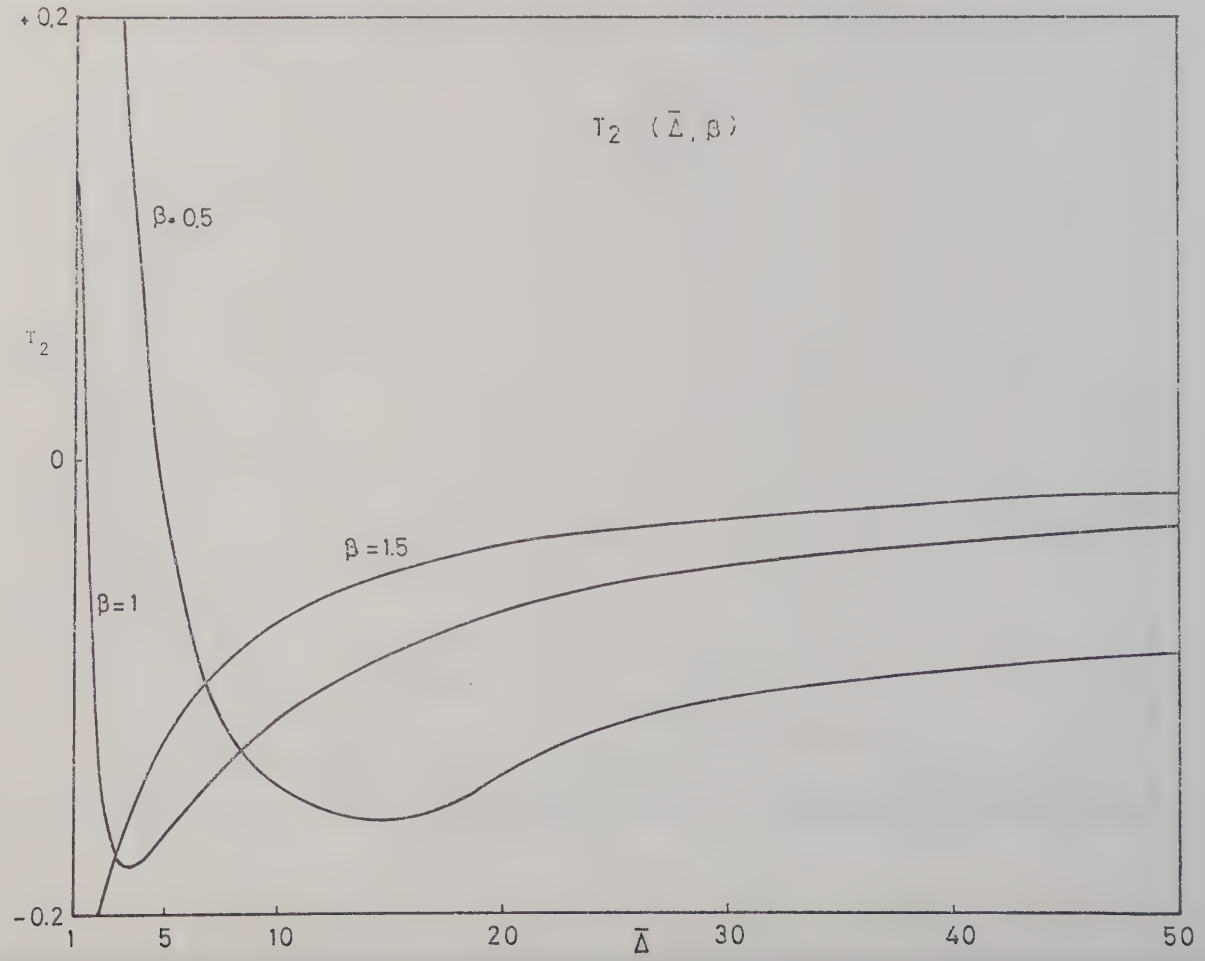

+0.2
T_2 ($\bar{\Delta}$, β)
β= 0.5
T_2
0
β = 1.5
β = 1
-0.2
1
5
10
20
$\bar{\Delta}$
30
40
50

Fig. IV.9

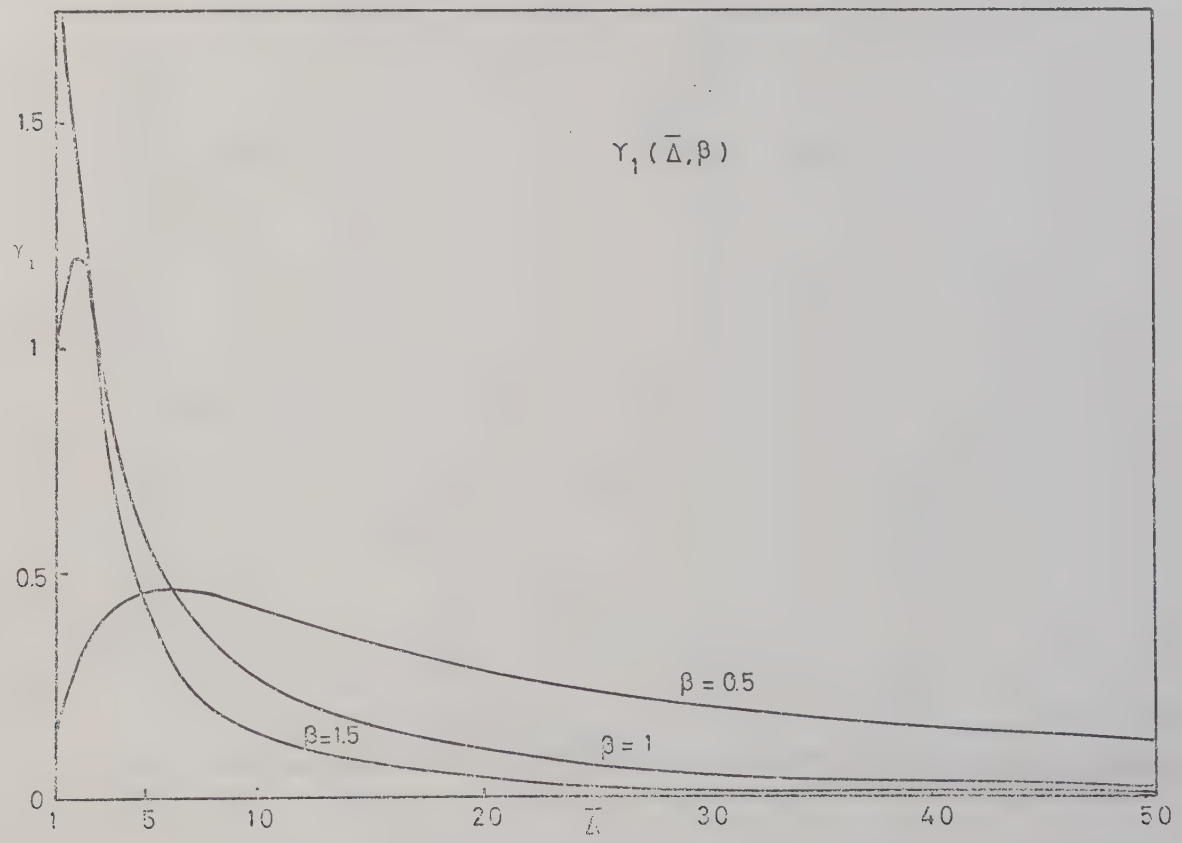
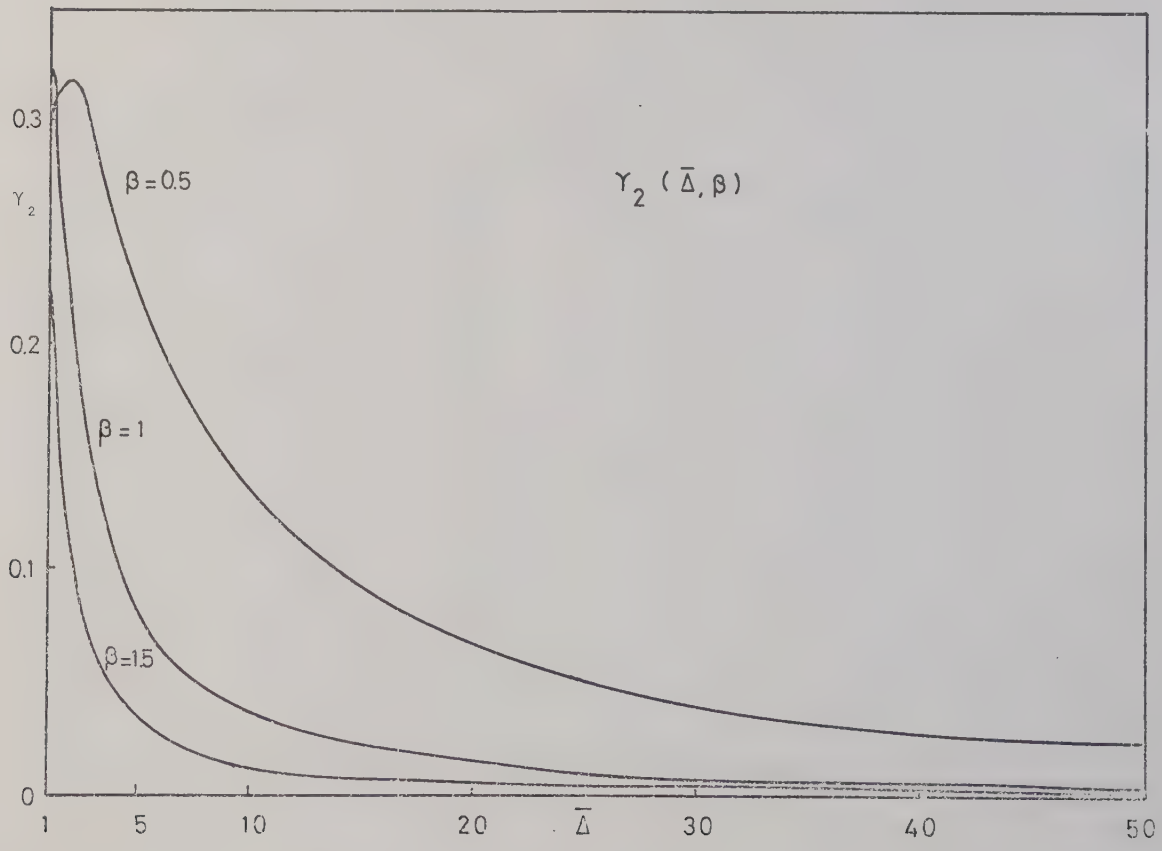

$\Upsilon_1(\bar{\Delta},\beta)$
Υ_1
1.5
1
0.5
0
1
5
10
20
30
40
50
$\bar{\Delta}$
β = 0.5
β=1.5
β = 1

Fig. IV.10


0.3
γ_2
0.2
0.1
0
$\beta = 0.5$
$\beta = 1$
$\beta = 1.5$
$\gamma_2 (\bar{\Delta}, \beta)$
1
5
10
20
$\bar{\Delta}$
30
40
50

et les équations IV.1.13 (a-b) sont remplacées par :

$$\Gamma^{f}(1s) = \phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2)\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta) \qquad \text{IV.2.7.a}$$

$$\Gamma^{f}(2s) = \phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2)\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta) \qquad \text{IV.2.7.b}$$

Dans ces relations on remarquera que les interactions interséries dépendent aussi du facteur β (c.à d. du fait que les masses effectives des deux séries sont différentes) Les expressions explicites pour les fonctions $s_1(\bar{\Delta}, \beta)$, $s_2(\bar{\Delta}, \beta)$, $T_1(\bar{\Delta}, \beta)$, $T_2(\bar{\Delta}, \beta)$, $\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta)$ et $\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta)$ sont données dans l'appendice III.A. Dans cet appendice nous avons également démontré que pour le cas particulier $\beta = 1$ ces fonctions sont les mêmes que celles qui sont données par Baldereschi et Lipari (1970).

A l'aide des expressions générales des fonctions s_1, s_2, T_1, T_2, γ_1 et γ_2 données dans l'appendice, nous avons calculé leurs valeurs pour $\beta = 0.5$, 1.0 et 1.5. Pour $\beta = 1.0$ les résultats de notre calcul sont les mêmes que ceux qui sont donnés par Baldereschi et Lipari. Sur les figures IV.(5-10) nous montrons les résultats de notre calcul pour les trois valeurs de β. Dans les tableaux IV.(1-3) nous représentons les valeurs numériques de ces facteurs. On remarquera que si $\bar{\Delta}$ est petit la contribution d'interaction interséries est très sensible au rapport des masses effectives des deux séries excitoniques; mais quand $\bar{\Delta}$ est grand tous les facteurs tendent vers zéro. Les contributions des interactions interséries aux séries diffuses (c.à d. $s_1(\bar{\Delta}, \beta)$ et $s_2(\bar{\Delta}, \beta)$) tendent plus rapidement vers zéro que les contributions interséries ($T_1(\bar{\Delta}, \beta)$, $T_2(\bar{\Delta}, \beta)$, $\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta)$ et $\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta)$ aux séries fines.

TABLEAU IV - 1

$s_1(\bar{\Delta}, \beta)$ et $s_2(\bar{\Delta}, \beta)$

$\bar{\Delta}$	$s_1(\bar{\Delta}, \beta)$			$s_2(\bar{\Delta}, \beta)$		
	$\beta = 0.5$	$\beta = 1.0$	$\beta = 1.5$	$\beta = 0.5$	$\beta = 1.0$	$\beta = 1.5$
1	0.2516	0.1587	0.1142	0.5329	0.3420	0.2392
3	0.1500	0.1070	0.0818	0.2523	0.1953	0.1512
5	0.1099	0.0830	0.0653	0.1717	0.1419	0.1144
10	0.0678	0.0550	0.0478	0.0986	0.0875	0.0736
20	0.0396	0.0341	0.0285	0.0549	0.0514	0.0446
50	0.0183	0.0168	0.0141	0.0243	0.0240	0.0211

TABLEAU IV - 2

$T_1(\bar{\Delta}, \beta)$ et $T_2(\bar{\Delta}, \beta)$

$\bar{\Delta}$	$T_1(\bar{\Delta}, \beta)$			$T_2(\bar{\Delta}, \beta)$		
	$\beta = 0.5$	$\beta = 1.0$	$\beta = 1.5$	$\beta = 0.5$	$\beta = 1.0$	$\beta = 1.5$
1	0.1267	0.4751	0.0184	0.8725	0.1119	-0.2303
3	0.1789	-0.0161	-0.1573	0.2003	-0.1767	-0.1699
5	0.1288	-0.0699	-0.1189	-0.0230	-0.1627	-0.1212
10	0.0372	-0.0672	-0.0693	-0.1412	-0.1106	-0.0699
20	0.0157	-0.0456	-0.0378	-0.1358	-0.0661	-0.0380
50	-0.0282	-0.0218	-0.0130	-0.0820	-0.0296	-0.0157

TABLEAU IV - 3

$\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta)$ et $\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta)$

$\bar{\Delta}$	$\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta)$			$\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta)$		
	$\beta = 0.5$	$\beta = 1.0$	$\beta = 1.5$	$\beta = 0.5$	$\beta = 1.0$	$\beta = 1.5$
1	0.1517	0.9235	1.9735	0.2965	0.3350	0.2397
3	0.3996	0.9310	0.9656	0.2903	0.1411	0.0667
5	0.4634	0.5810	0.4124	0.2267	0.0812	0.0343
10	0.4204	0.2643	0.1374	0.1336	0.0350	0.0132
20	0.2854	0.1090	0.0470	0.0668	0.0141	0.0049
50	0.1249	0.0311	0.0116	0.0227	0.0039	0.0013

IV.II.2 Structure de la blende

Dans le paragraphe IV.I.2 nous avons étudié l'effet de l'absence de la symétrie sur les séries excitoniques. Dans l'équation IV.1.16 l'effet de l'absence de la symétrie d'inversion est représenté par le terme H_p dans l'hamiltonien. Nous en avons déduit le déplacement de l'état 1s de la série diffuse par rapport à la série hydrogénoïde, suivant l'expression :

$$\Delta E_p^d(1s) = -\frac{9}{4}(\mu_o/\mu_3)^2 \qquad \text{IV.1.20}$$

Nous remarquons que dans cette expression la masse effective du trou à Γ_7 n'intervient pas et donc le déplacement $\Delta E_p^d(1s)$ restera inchangé quand la masse effective à Γ_7 est différente de la masse isotrope à Γ_8.

IV.III. MASSES EFFECTIVES DES ELECTRONS ET DES TROUS

1) Calcul des masses effectives

2) Paramètres des masses effectives à Γ_8

Nous avons calculé la structure de bandes de CuBr (Khan 1973) dans les trois directions principales de haute symétrie. Notre calcul a été fait avec un pas assez petit. Pour les directions [001] et [111] nous avons fait le calcul avec un pas de 1/10 de la demi-largeur de la Z.B. et dans la direction [110] avec un pas de 1/15. Dans ces trois directions indiquées, nous disposons les valeurs propres point par point. Nous appliquons la méthode de la courbure pour calculer les masses effectives.

IV.III.1 Calcul des masses effectives

Par la méthode de la courbure nous avons obtenu la masse effective d'un électron (dans la bande de conductibilité de plus basse énergie) à Γ_1. Elle est isotrope et vaut 0.55 u.a. Nous avons déjà signalé (paragraphe III.I) que la structure de la bande de conductibilité de CuBr est semblable à celle de la bande correspondante de CuCl, parce que dans les deux cas ces deux bandes ont une origine identique. Donc il n'est pas étonnant d'obtenir presque la même masse effective d'un électron à Γ_1 pour CuBr et CuCl (Song 1967c).

La bande de valence Γ_{15}^{V1} d'énergie la plus élevée est décomposée en deux niveaux Γ_8 et Γ_7 de dégénérescence quatre et deux respectivement. La masse effective d'un électron à Γ_7 vaut environ -4.0 u.a. et est isotrope. A Γ_8 elle varie

entre -0.86 u.a. et -2.5 u.a. suivant les différentes directions de haute symétrie . Pour le chlorure cuivreux à Γ_7 la masse est -13.5 u.a. (Song 1967a et Khan 1970) et à Γ_8 elle est entre -3.0 u.a. et -13.7 u.a. (Khan 1970). Il semble que nos valeurs pour CuBr soient petites par rapport à celles de CuCl. Si on compare les structures de bandes de CuCl (Song 1967a) et CuBr (Khan 1973), on remarquera tout de suite que la bande de valence en question de CuBr est très large en comparaison de celle de CuCl. Cette largeur de CuBr vient du fait que l'orbitale 4p de Br^- est très étendue par rapport à l'orbitale 3p de Cl^- comme nous l'avons déjà fait remarquer (Khan 1973). La largeur de la bande de valence en CuBr explique les valeurs relativement petites des masses effectives à Γ_7 et à Γ_8.

D'ailleurs cette observation a été également confirmée par une équipe japonaise (In Yu et al 1973). Ils ont observé les luminescences des halogénures de cuivre quand celles-ci ont été soumises à une excitation de très haute densité (N_2 - laser) à la température de 100°K. De leurs résultats expérimentaux, ils ont déduit les masses effectives des trous. En Cu I et CuBr elles sont plus petites que celles de CuCl. A partir de leur expérience, la masse effective du trou dans CuBr est égale à 1.4 u.a.; notre calcul donne $-\frac{1}{2A}$ = 1.3 u.a. (paragraphe suivant).

IV.III.2 Les paramètres des masses effectives à Γ_8

Pour la structure cristalline de type diamant l'équation d'énergie (en u.a.) à Γ_8 peut s'écrire :

$$E(k) = A\,k^2 \pm \left[B^2 k^4 + C^2 \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2}\, k_\alpha^2\, k_\beta^2 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{IV.1.5}$$

$$A = \frac{1}{2} + \frac{L + 2M}{3} \qquad \text{IV.3.1.a}$$

$$B = \frac{L - M}{3} \qquad \text{IV.3.1.b}$$

$$|C|^2 = \frac{N^2 - (L - M)^2}{3} \qquad \text{IV.3.1.c}$$

L, M et N sont les nombres réels et définis par Dresselhaus Kip - Kittel (1955).

L'expression IV.1.5 montre bien que pour le cristal de type diamant, suivant les différentes directions de haute symétrie, Γ_8 se décompose en deux niveaux; chaque niveau est deux fois dégénéré. Quand il n'y a pas de symétrie d'inversion (structure de la blende) dans l'expression IV.1.5 il faut ajouter un terme qui tient compte de l'absence d'inversion.

$$E^{b.z}(k) = A\,k^2 + y \qquad \text{IV.3.2.}$$

où y est la valeur propre de

$$y^4 - 2y^2 \left[B^2 k^4 + C^2 \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} k_\alpha^2 k_\beta^2 + C'^2 k^2 \right] + 4yC'^2 N \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} k_\alpha^2 k_\beta^2$$

$$+ \left[B^2 k^4 + C^2 \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} k_\alpha^2 k_\beta^2 \right]^2 + C'^4 \left[k^4 - 3 \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} k_\alpha^2 k_\beta^2 + 2B^2 C'^2 \right.$$

$$\times \sum_\alpha k_\alpha^6 - \left[3B^2 + \frac{2}{3} N^2 \right] C'^2 k^2 \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} k_\alpha^2 k_\beta^2 + 21 B^2 C'^2$$

$$\times k_x^2 k_y^2 k_z^2 = 0 \qquad \text{IV.3.3.}$$

C' est déjà défini par la relation IV.1.19.

Quand C' n'est pas négligeable l'expression IV.3.2 nous donne deux niveaux doublement dégénérés suivant la direction $[100]$; trois niveaux (dont un deux fois dégénéré) suivant la direction $[111]$ et quatre niveaux dans la direction $[110]$.

Dans le language de la théorie de groupe, Γ_8 se décompose de la façon suivante :

- $\Delta_5 + \Delta_5$ dans la direction $[100]$ ou Δ
- $\Lambda_4 + \Lambda_5 + \Lambda_6$ $[111]$ Λ
- $\Sigma_3 + \Sigma_4 + \Sigma_3 + \Sigma_4$ $[110]$ Σ

Les représentations Δ_5 et Δ_6 sont deux fois dégénérées et les autres ne sont pas dégénérées. Quand $C' \rightarrow 0$ la séparation entre Λ_4 et Λ_5 et entre Σ_3 et Σ_4 devient négligeable.

Notre calcul de bandes de CuBr avec couplage spin-orbite (paragraphe II.I) montre que les séparations entre Λ_4 et Λ_5 et entre Σ_3 et Σ_4 sont presque imperceptibles. Donc, nous pouvons négliger l'effet de l'absence de la symétrie d'inversion et en première approximation nous pouvons exprimer l'énergie sous une forme identique du cas de la structure du diamant (eq. IV.1.5.)

A partir de notre calcul des masses effectives à Γ_8 suivant les différentes directions principales, nous pouvons calculer les paramètres de la masse effective. Pour la direction $[001]$ l'expression IV.1.5 nous donne :

$$E(k) = A\,k^2 \pm B\,k^2 = (A \pm B)\,k^2$$

et les deux masses effectives suivant cette direction particulière sont :

$$\frac{1}{2(A + B)} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{2(A - B)}$$

Nous avons déjà calculé les masses effectives d'un électron pour cette direction ($\simeq -2.5$ et -0.855). Avec ces valeurs nous obtenons les paramètres A et B. Suivant l'une ($[110]$) des deux directions ($[110]$ et $[111]$) nous avons obtenu la valeur de $|C|^2$. Ces valeurs ainsi calculées sont données

dans le tableau IV.4. Dans le même tableau nous les comparons avec les valeurs correspondantes de CuCl. Les colonnes 5 et 6 donnent les masses effectives d'un électron à $\Gamma_1(m_e^*)$ et du trou à $\Gamma_7(m_h^*)$. Toutes les valeurs sont exprimées en unités atomiques. La masse effective du trou sera exprimée par un changement de signe par rapport à la masse effective correspondante d'un électron.

TABLEAU IV - 4

	A (en u.a.)	B (en u.a.)	$\|C\|^2$ (en u.a.)	m_e (en u.a.)	m_h (en u.a.)
CuBr	-0.392	-0.192	-0.024	-0.55	4
CuCl	-0.1045 (a)	-0.0681 (a)	-0.0135 (a)	-0.5 (b)	13.5 (a,c)

a - Khan (1970)
b - Song (1967c)
c - Song (1967a)

IV.IV. ENERGIES DE LIAISON ET ELARGISSEMENT DES SERIES EXCITONIQUES DE CuBr

1) Cas de la masse effective du trou à Γ_7 identique à la masse isotrope du trou à Γ_8

2) Cas des deux masses différentes

3) effet de l'absence de la symétrie d'inversion

Cette section sera consacrée aux calculs des énergies des liaisons des séries (diffuse et fine) excitoniques de CuBr. Nous allons calculer également l'élargissement de la série fine à cause de l'interaction entre les états discrets de cette série et l'état continuum de la série diffuse. Dans le premier paragraphe nous calculons ces valeurs avec la masse effective du trou à Γ_7 égale à la masse isotropique du trou à Γ_8 ; et dans le second paragraphe, nous tenons compte du fait que la masse effective à Γ_7 et la masse isotrope à Γ_8 ne sont pas les mêmes. En troisième partie, nous étudions l'effet de l'absence de symétrie d'inversion.

IV.IV.1 Masse effective du trou en Γ_7 identique à la masse isotrope du trou en Γ_8

Les paramètres A, B et $|C|^2$ des masses effectives à Γ_8 de CuBr sont donnés dans le tableau IV.4. Avec ces valeurs et les équations IV.1.4.(a-c) il ressort que :

$$\mu_0 = 0.385 \text{ u.a.}$$

$$\mu_1 = 5.21 \text{ u.a.}$$

$$\mu_2 = 1.69 \text{ u.a.}$$

Dans le tableau IV.5 nous donnons :

- l'énergie effective de Rydberg 'Ro'
- le rayon de Bohr 'a_o'
- la constante diélectrique statique 'ε'
- le couplage spin-orbite Δ et
- le couplage spin-orbite en unité de Ro '$\overline{\Delta}$'

TABLEAU IV.5

ε	Ro	a_o	Δ	$\overline{\Delta} = \Delta/Ro$
7.0 (1)	3.93×10^{-3} u.a. = 0.107 eV = 863 cm^{-1}	18.2 (u.a.)	0.141 eV (2)	1.32

(1) Prévot et al (1972)

(2) Lewonczuk et al (1971)

TABLEAU IV. 6

$\Phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2)$	$s_1(0)$	$s_1(\bar{\Delta})$	$s_2(0)$	$s_2(\bar{\Delta})$	$T_1(\bar{\Delta})$	$T_2(\bar{\Delta})$	$\gamma_1(\bar{\Delta})$	$\gamma_2(\bar{\Delta})$
0.0952	0.2246	0.1485	0.7029	0.3110	0.3538	0.0306	1.0126	0.2439

TABLEAU IV. 7

	Déplacement (par H_d) des séries				Largeurs à mi-hauteurs (série fine)	
	Diffuse		Fine			
E_n	1s	2s	1s	2s	1s	2s
eV	- 0.00304	-0.00104	-0.00580	-0.00062	0.01033	0.00248
cm^{-1}	-25	-8	-47	-0.5	83	20

Dans le tableau IV.6 nous indiquons les valeurs de $\phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2)$, de s_1, s_2, T_1, T_2, γ_1 et de γ_2. Les valeurs des fonctions s_1, s_2, T_1, T_2, γ_1, γ_2 à $\bar{\Delta} = 1.32$ sont les valeurs interpolées à partir des valeurs données par Baldereschi et Lipari (1970). Avec ces valeurs, nous avons calculé les déplacements des raies 1s et 2s des séries fine et diffuse causés par l'anisotropie de la masse à Γ_8. Nous avons aussi calculé les demi-largeurs de 1s et 2s de la série fine due à l'interaction de ces états avec le continuum de la série diffuse. Le tableau IV.4 montre les résultats obtenus.

IV.IV.2 Masse effective du trou à Γ_7 différente de la masse isotrope du trou à Γ_8

Si nous tenons compte du fait que la masse effective du trou à Γ_7 (m_h^*) est très grande par rapport à la masse isotrope à Γ_8 ($-\frac{1}{2A}$), nous obtenons des résultats très différents de ceux du tableau IV.7. Les valeurs de m_h^* et $\frac{1}{2A}$ sont données dans le tableau IV.4. Pour CuBr le rapport (β) entre les rayons de Bohr de la série fine (a_{oo}) et la série diffuse (a_o) est égal à 0.797.

Nous avons calculé les valeurs des fonctions $s_1(\bar{\Delta}, \beta)$ $s_2(\bar{\Delta}, \beta)$, $T_1(\bar{\Delta}, \beta)$, $T_2(\bar{\Delta}, \beta)$, $\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta)$ et $\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta)$ pour $\bar{\Delta} = 1.32$ et $\beta = 0.797$. Elles sont données dans le tableau IV.8

Les relations IV.2.6(a-d) et IV.2.7(a-b), nous donnent les déplacements des raies 1s et 2s des séries diffuses et fines ainsi que l'élargissement des états 1s et 2s de la série fine quand la masse m_h est différente de la masse isotrope à Γ_8. Les résultats de calcul sont donnés dans le tableau IV.9

TABLEAU IV. 8

$\bar{\Delta} = 1.32$ et $\beta = 0.797$

$s_1(\bar{\Delta}, \beta)$	$s_2(\bar{\Delta}, \beta)$	$T_1(\bar{\Delta}, \beta)$	$T_2(\bar{\Delta}, \beta)$	$\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta)$	$\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta)$
0.1717	0.3598	0.3428	0.1895	0.7677	0.3321

TABLEAU IV. 9

	Déplacement (par H_d) des séries				Largeurs à mi-hauteur (série fine)	
	Diffuse		Fine			
E_n	1s	2s	1s	2s	1s	2s
eV	-0.0032	-0.0011	-0.0056	-0.0004	+0.0078	0.0034
cm^{-1}	-26	-9	-45	- 0·3	63	27

Déplacements des états 1s et 2s des séries diffuse et fine et élargissement des états 1s et 2s de série fine quand $m_h \neq -\frac{1}{2A}$

IV.V. SPECTRE D'ABSORPTION EXCITONIQUE DU BROMURE CUIVREUX

1) Résultats expérimentaux

2) Comparaisons des calculs théoriques et des données expérimentales

IV.V.1 Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe, nous présentons très brièvement le spectre d'absorption excitonique de CuBr obtenu à 4.2°K par Lewonczuk et al (1971) (Fig. IV.11)

On distingue d'abord deux séries excitoniques 1) diffuse et 2) fine. La transition $\Gamma_8 \quad \Gamma_1$ donne naissance à la série diffuse tandis que la série fine est formée par la transition $\Gamma_7 \quad \Gamma_1$. La série fine se trouve dans le continuum de la série diffuse. Lewonczuk et al (1971) ont observé les trois raies de la série diffuse :

$$\nu_{1d} \ (n = 1) \ = 23946 \ \ cm^{-1}$$

$$\nu_{2d} \ (n = 2) \ = 24620 \ \ cm^{-1}$$

$$\nu_{3d} \ (n = 3) \ = 24738 \ \ cm^{-1}$$

et seulement une raie très large de la série fine :

$$\nu_{1f} \ (n = 1) \ = 25132 \ \ cm^{-1}$$

La raie ν_{1f} est très large par rapport à la raie ν_{1d}. Les demi-largeurs $\Gamma^d(1s)$ et $\Gamma^f(1s)$ de ν_{1d} et ν_{1f} sont approximativement égales à :

$\Gamma^d(1s) \sim 150\ cm^{-1}$*

$\Gamma^f(1s) \sim 250\ cm^{-1}$

La raie ν_{1f} est environ 100 cm^{-1} plus large que ν_{1d}.

La très forte intensité des raies n = 1 est en principe compatible avec notre calcul de bandes puisque la bande de valence a une très forte densité d'états. D'ailleurs cette étude des densités d'états a été déjà confirmée par les expériences de rayons - X mous par Kono et al (1972).

IV.V.2 Comparaison des calculs théoriques et des données expérimentales

Si nous prenons la raie n = 3 de la série diffuse du bromure cuivreux comme hydrogénoïde, la raie n = 1 doit se situer à 23974 cm^{-1}. Mais les études expérimentales montrent que cette raie se trouve à $\sim$ 32 cm^{-1} du côté des basses énergies par rapport à la valeur hydrogénoïde. Notre calcul en paragraphe IV.4.(1-2) donne un écart de 26 cm^{-1} du côté des basses énergies. Ce n'est donc pas loin de la valeur expérimentale. De notre calcul, il ressort qu'il n'y a pas un effet important sur l'écart de la série diffuse de bromure cuivreux, du fait que la masse effective du trou à Γ_7 soit différente de la masse isotrope du trou à Γ_8. Par contre la raie n = 1 de la série fine est soumise à un écart important. Malheureusement Lewonczuk et al (1971) ont observé seulement la raie n = 1 pour la série fine; cet écart ne peut donc pas être vérifié actuellement.

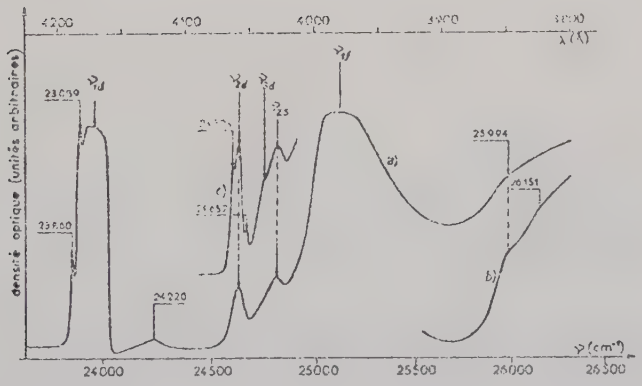
Les demi-largeurs des raies n = 1,2 de la série fine sont aussi très sensibles à la masse effective du trou à Γ_7. Dans les deux dernières colonnes du tableau IV.7 nous avons donné les demi-largeurs de ces deux raies avec la masse

*Je remercie Monsieur Lewonczuk qui a effectué tout spécialement ces mesures.

effective du trou à Γ_7 (m_h) la même que la masse isotrope du trou à Γ_8 ($-\frac{1}{2A}$). Dans le tableau IV.9, les mêmes demi-largeurs sont données quand $m_h^* \neq -\frac{1}{2A}$. Nous remarquons bien que dans le deuxième cas, la demi-largeur de la raie ν_{1f} est abaissée tant que $\Gamma^f(2s)$ est augmenté. Si les deux premières raies des deux séries sont déjà élargies par les mêmes interactions, la première raie de la série fine sera encore élargie (par rapport à la raie correspondante de la série diffuse) à cause de l'interaction de cet état avec le continuum de la série diffuse. En fait notre calcul donne la demi-largeur de 83 $\sim$ 63 cm^{-1} de la raie 1s de la série fine. Les données expérimentales montrent que ν_{1f} à une demi-largeur de $\sim$ 100 cm^{-1} plus grande que la demi-largeur de ν_{1d}.

Fig. IV.11

Spectre d'absorption de CuBr à 4.2°K
(d'après Lewonczuk et al 1971)



IV.VI. DISCUSSION ET CONCLUSION

L'étude de l'interaction des états discrets avec le continuum dans les spectres atomiques et moléculaires a été faite depuis longtemps (Rice 1933, Fano 1935 et 1961). Fano (1961) a développé un traitement plus rigoureux pour expliquer l'assymétrie et le déplacement des séries Rydberg à cause des interactions états discrets-continuum. Cette idée a été reprise par Jain (1965) et Onodera (1971) pour expliquer l'effet d'interaction intraséries (intracanaux) et interséries (intercanaux). Onodera (1971) a démontré que si une série excitonique se situe dans le continuum de l'autre série, il y a élargissement et déplacement des états excitoniques en raison d'interaction d'échange entre les électrons et les trous. Mais compte-tenu de la complexité du calcul numérique du facteur d'échange, il a pris celui-ci comme un paramètre.

Dans ce chapitre nous avons calculé explicitement les interactions des types intraséries et interséries provenant de la dégénérescence de la bande de valence. Il ressort de notre calcul que cet effet, tout en étant très petit n'est pas négligeable. En conclusion :

1) En général les paramètres B et $|C|^2$ de la masse effective sont très petits par rapport à A. Donc on peut prendre la masse effective isotrope d'un électron à Γ_8 ($\sim \frac{1}{2A}$u.a Dans ces cas là les séries excitoniques seront hydrogénoïdes. Quand B et $|C|^2$ ne sont pas négligeables par rapport à A, il y aura un déplacement des séries excitoniques par rapport à la série hydrogénoïde. Cet écart peut être calculé par une méthode de perturbation.

2) Il y a deux types d'interactions provenant de la dégénérescence de la bande de valence a) Intraséries et b) Interséries. L'effet intraséries dépend uniquement de l'anisotropie de la masse du trou à Γ_8 ; cet effet est nul pour la série fine. L'effet interséries dépend de l'anisotropie de la masse du trou à Γ_8 et du couplage spin-orbite ($\bar{\Delta}$).

3) Si la masse effective du trou à Γ_7 (m_h^*) n'est pas la même que la masse isotrope du trou à Γ_8 ($=\frac{1}{-2A}$) l'interaction interséries dépend également du rapport des rayons de Bohr des deux séries (β).

4) L'effet de l'absence de la symétrie d'inversion est imperceptible.

5) Les raies excitoniques $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_1$ sont situées dans le continuum de la série $\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_1$; donc elles sont plus larges que les raies excitoniques $\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_1$. La largeur à mi-hauteur de l'état 1s de $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_1$ est plus grande que la largeur à mi-hauteur de l'état 1s de $\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_1$. Cette grandeur est du même ordre que la demi-largeur calculée par l'interaction de cet état avec le continuum de la série diffuse. Cette interaction est très sensible à m_h^* .

6) Cette étude n'est pas applicable pour expliquer l'écart de la raie n = 1 de la série fine de CuCl. La raie n = 1 de $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_1$ en CuCl est déplacée d'environ 500 cm^{-1} (Lewonczuk et al 1971) par rapport à la série hydrogénoïde. Cet écart est tellement grand que l'on ne peut pas appliquer la méthode de perturbation.

7) Les paramètres de la masse effective de Cu I ne sont pas connus, ni par l'expérience, ni par le calcul. Pour Cu I nous ne pouvons pas faire de calcul comme nous l'avons fait pour CuBr à cause du manque de données. Mais avec les études expérimentales du spectre excitonique (Jung et al 1972) nous pouvons constater que l'effet de l'anisotropie de la masse à Γ_8 sera encore plus petit que dans CuBr.

APPENDICE IV.A

Effets de la dégénérescence de la bande de valence et de la différence entre la masse effective du trou à Γ_7 et la masse isotrope du trou à Γ_8

Baldereschi et Lipari (1970 et 1971) ont étudié l'effet de la dégénérescence de la bande de valence sur les spectres excitoniques quand la masse effective du trou à Γ_7 (m_h^*) et la masse isotrope du trou à Γ_8 ($= -\frac{1}{2A}$) sont les mêmes. Pour ce cas particulier ils ont réussi à obtenir les résultats simples IV.1.12(a-d) et IV.1.13(a-b).

Nous allons étudier le problème d'un point de vue plus général (c.à d. $m_h^* \neq -\frac{1}{2A}$). A partir des expressions ainsi obtenues, nous déduirons les relations particulières quand ($m_h^* = -\frac{1}{2A}$).

Quand $m_h^* \neq -\frac{1}{2A}$, la partie de l'hamiltonien de symétrie S s'est écrit suivant la formule IV.2.1 qui nous donne les valeurs propres IV.2.4.
La masse effective (μ_o), le rayon de Bohr (a_o) et l'énergie de Rydberg effective (R_o) d'exciton de la série diffuse sont utilisés comme unité de masse, de distance et d'énergie. Dans ces unités les valeurs correspondantes pour la série fine sont :

$$\frac{a_{oo}}{a_o} = \frac{\mu_o}{\mu_{oo}} = \frac{R_o}{R_{oo}} = \beta \qquad \text{IV.A.1}$$

Toutes les quantités à indice 'oo' appartiennent aux séries fines des excitons.

Les déplacements des états 1s et 2s des séries excitoniques diffuses et fines dûs à l'hamiltonien H_d sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta E_d(1s) = \sum_{i=1}^{6} \left\{ \sum_{n,l,m} \frac{|\langle n,1,m,i,\beta|H_d|1,0,0,1,1\rangle|^2}{-1 - E_{ni}} + \sum_{1,m} \int_0^\infty dk \frac{|\langle k,1,m,i,\beta|H_d|1,0,0,1,1\rangle|^2}{-1 - E_{k,i}} \right\}$$

IV.A.2

$$\Delta E_d(2s) = \sum_{i=1}^{6} \left\{ \sum_{n,l,m} \frac{|\langle n,1,m,i,\beta|H_d|2,0,0,1,1\rangle|^2}{-\frac{1}{4} - E_{ni}} + \sum_{1,m} \int_0^\infty dk \frac{|\langle k,1,m,i,\beta|H_d|2,0,0,1,1\rangle|^2}{-\frac{1}{4} - E_{k,i}} \right\}$$

IV.A.3

$$\Delta E_f(1s) = \sum_{i=1}^{4} \left\{ \sum_{n,l,m} \frac{|\langle n,1,m,i,1|H_d|1,0,0,5,\beta\rangle|^2}{\overline{\Delta} - \frac{1}{\beta} - E_{ni}} + \sum_{1,m} \int_0^\infty dk \frac{|\langle k,1,m,i,1|H_d|1,0,0,5,\beta\rangle|^2}{\overline{\Delta} - \frac{1}{\beta} - E_{k,i}} \right\}$$

IV.A.4

et

$$\Delta E_f(2s) = \sum_{i=1}^{4} \left\{ \sum_{n,l,m} \frac{|\langle n,1,m,i,1|H_d|2,0,0,5,\beta\rangle|^2}{\overline{\Delta} - \frac{1}{4\beta} - E_{ni}} + \sum_{1,m} \int_0^\infty dk \frac{|\langle k,1,m,i,1|H_d|2,0,0,5,\beta\rangle|^2}{\overline{\Delta} - \frac{1}{4\beta} - E_{ki}} \right\}$$

IV.A.5

Dans ces expressions n,l et m sont les nombres quantiques habituels. i = 1,2,3,4 indique les états excitoniques formés à partir de Γ_8 et i = 5,6 indique les excitons formés à partir de Γ_7. β est défini par l'expression IV.A.1. Pour les états $|n,l,m,i,\beta\rangle$, lorsque β est égal à 1, il ne sera plus mentionné dans les expressions suivantes. ($|n,l,m,i\rangle = |n,l,m,i,1\rangle$)

Les largeurs à mi-hauteur des états 1s et 2s de la série fine dûes à l'interaction de ces états avec le continuum de la série diffuse sont :

$$\Gamma^f(1s) = \pi \sum_{i=1}^{4} \sum_{l,m} |\langle k,1,m,i|H_d|1,0,0,5,\beta\rangle|^2 \qquad \text{IV.A.6}$$

et

$$\Gamma^f(2s) = \pi \sum_{i=1}^{4} \sum_{l,m} |\langle k,1,m,i|H_d|2,0,0,5,\beta\rangle|^2 \qquad \text{IV.A.7}$$

où la valeur de k est choisi de telle sorte que les deux états ont les mêmes énergies.

Utilisant la notation $\sum_n$ pour la sommation sur n et l'intégration sur k nous pouvons écrire les expressions IV.A.2 et 3 de la manière suivante :

$$\Delta E_d(1s) = \sum_n \sum_{l,m} \sum_{i=1}^{6} \frac{|\langle n,1,m,i,\beta|\bar{H}_d|1,0,0,1\rangle|^2}{-1 - E_{ni}}$$

$$= \sum_n \sum_{l,m} \left\{ \frac{|\langle n,1,m,|\bar{Q}|1,0,0\rangle|^2}{-1 + \frac{1}{n^2}} + \frac{|\langle n,1,m,|\bar{L}^*|1,0,0\rangle|^2}{-1 + \frac{1}{n^2}} \right.$$

$$+ \frac{|\langle n,1,m|\bar{M}^*|1,0,0\rangle|^2}{-1 + \frac{1}{n^2}} + \frac{|\langle n,1,m,\beta|(-i/\sqrt{2})\bar{L}^*|1,0,0\rangle|^2}{-1 - \Delta + \frac{1}{\beta_n^2}}$$

$$\left. + \frac{|\langle n,1,m,\beta|i\sqrt{2}\,\bar{M}^*|1,0,0\rangle|^2}{-1 - \Delta + \frac{1}{\beta_n^2}} \right\} \qquad \text{IV.A.8.}$$

$$\Delta E_d(2s) = \sum_{n\ 1,m} \sum_{i=1}^{6} \frac{|\langle n,1,m,i,\beta|\ \overline{H}_d|2,0,0,1\rangle|^2}{-\frac{1}{4} - E_{n,i}}$$

$$= \sum_{n\ 1,m} \left\{ \frac{|\langle n,1,m|\overline{Q}|2,0,0\rangle|^2}{-\frac{1}{4} + \frac{1}{n^2}} + \frac{|\langle n,1,m|\overline{L}^*|2,0,0\rangle|^2}{-\frac{1}{4} + \frac{1}{n^2}} \right.$$

$$+ \frac{|\langle n,1,m|\widetilde{M}^*|2,0,0\rangle|^2}{-\frac{1}{4} + \frac{1}{n^2}} + \frac{|\langle n,1,m,\beta|-(i/\sqrt{2})\overline{L}^*|2,0,0\rangle|^2}{-\frac{1}{4} - \overline{\Delta} + \frac{1}{\beta_n{}^2}}$$

$$\left. + \frac{|\langle n,1,m,\beta|i\sqrt{2}\ \widetilde{M}^*|2,0,0\rangle|^2}{-\frac{1}{4} - \overline{\Delta} + \frac{1}{\beta_n{}^2}} \right\} \qquad \text{IV.A.9.}$$

$\overline{H}_d$, $\overline{Q}$, $\overline{L}$ et $\overline{M}$ sont les opérateurs H_d, Q, L et M définis en nouvelles unités (R_o, a_o et μ_o)

$$\overline{Q}|1,0,0\rangle = -\frac{4}{\sqrt{5}} \frac{\mu_o}{\mu_1} \left[\left(1 + \frac{1}{r}\right) e^{-r} \right] Y_2^0 \qquad \text{IV.A.10}$$

$$\overline{L}|1,0,0\rangle = -i\,\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \frac{\mu_o}{\mu_2} \left[\left(1 + \frac{1}{r}\right) e^{-r} \right] Y_2^1 \qquad \text{IV.A.11}$$

$$\overline{M}|1,0,0\rangle = \left[\left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \frac{\mu_o}{\mu_1} - \sqrt{\frac{2}{15}} \frac{\mu_o}{\mu_2} \right) Y_2^2 + \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \frac{\mu_o}{\mu_1} + \sqrt{\frac{2}{15}} \frac{\mu_o}{\mu_2} \right) Y_2^{-2} \right] \left[\left(1 + \frac{1}{r}\right) e^{-r} \right] \qquad \text{IV.A.12}$$

Quand ces opérateurs agissent sur $|2,0,0\rangle$ on obtient des résultats semblables; mais dans les expressions IV.A.(10-12) les parties radiales $\left(1 + \frac{1}{r}\right) e^{-r}$ sont remplacées par :

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} \left[\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{2} - \frac{r}{8} \right) e^{-\frac{r}{2}} \right]$$

A l'aide de ces résultats nous obtenons :

$$\Delta E_d(1s) = -\frac{4}{5}\,\bar{\Phi}\,(\mu_0,\mu_1,\mu_2)\left[s_1(0) + s_2(\bar{\Delta},\beta)\right] \qquad \text{IV.A.13}$$

et

$$\Delta E_d(2s) = -\frac{1}{10}\,\bar{\Phi}\,(\mu_0,\mu_1,\mu_2)\left[s_2(0) + s_2(\bar{\Delta},\beta)\right] \qquad \text{IV.A.14}$$

où

$$\bar{\Phi}(\mu_0,\mu_1,\mu_2) = 8\left(\frac{\mu_0}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\mu_0}{\mu_2}\right)^2 \qquad \text{IV.A.15}$$

$$s_1(0) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|I_n|^2}{1 - \frac{1}{n^2}} + \int_0^{\infty} dk\, \frac{|I_k|^2}{1 + k^2} \qquad \text{IV.A.16}$$

$$s_1(\bar{\Delta},\beta) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|I_n(\beta)|^2}{\bar{\Delta} + 1 - \frac{1}{\beta_n^2}} + \int_0^{\infty} dk\, \frac{|I_k(\beta)|^2}{\bar{\Delta} + 1 + \frac{k^2}{\beta}} \qquad \text{IV.A.17}$$

$$s_2(0) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|J_n|^2}{(1/4) - \frac{1}{n^2}} + \int_0^{\infty} dk\, \frac{|J_k|^2}{1/4 + k^2} \qquad \text{IV.A.18}$$

$$s_2(\bar{\Delta},\beta) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|J_n(\beta)|^2}{\bar{\Delta} + \frac{1}{4} - \frac{1}{\beta_n^2}} + \int_0^{\infty} dk\, \frac{|J_k(\beta)|^2}{\bar{\Delta} + \frac{1}{4} + \frac{k^2}{\beta}} \qquad \text{IV.A.19}$$

$$I_n(\beta) = \int_0^{\infty} \left[R_{n2}(r,\beta)\right] \times \left[(r + r^2)\, e^{-r}\right] dr \qquad \text{IV.A.20}$$

et

$$J_n(\beta) = \int_0^{\infty} \left[R_{n2}(r,\beta)\right] \left[\left(r + \frac{1}{2}r^2 - \frac{r^3}{8}\right) e^{-\frac{r}{2}}\right] dr \qquad \text{IV.A.21}$$

$$I_n = I_n(1) \qquad \text{et} \qquad J_n = J_n(1)$$

$R_{n2}(r,\beta)$ est la partie radiale de la fonction hydrogénoïde avec un rayon de Bohr β. Utilisant les définitions des $R_{n2}(r,\beta)$ (Schiff 1955 et Landau et Lifschitz 1965)

$$I_n(\beta) = -\left[\frac{n}{(n^2-4)(n^2-1)}\right]^{\frac{1}{2}} (\beta)^{3/2} \; \frac{1}{4}(n+2)\,! \times \left[\frac{2}{n\beta}\int_0^{\infty} L^5_{n+2}(\rho)\, e^{-\alpha_1\rho}\rho^3 d\rho + \int_0^{\infty} L^5_{n+2}(\rho)\, e^{-\alpha_1\rho} \times \rho^4 d\rho\right] \qquad \text{IV.A.22}$$

$$J_n(\beta) = -\left[\frac{n}{(n^2-4)(n^2-1)}\right]^{\frac{1}{2}} (\beta)^{3/2} \; \frac{1}{4}(n+2)\,! \times \left[\frac{2}{n\beta}\int_0^{\infty} L^5_{N+2}(\rho)\, e^{-\alpha_2\rho}\rho^3 d\rho + \frac{1}{2}\int_0^{\infty} L^5_{n+2}(\rho)\, e^{-\alpha_2\rho} \times \rho^4 d\rho - \frac{n\beta}{2\times 8}\int_0^{\infty} L^5_{n+2}(\rho)\, e^{-\alpha_2\rho}\rho^5 d\rho\right] \qquad \text{IV.A.23}$$

Dans les expressions IV.A.22 et 23 $L^{2l+1}_{n+1}(\rho)$ sont les plynômes de Laguerre.

$$\alpha_1 = \frac{n\beta + 1}{2} \quad ; \quad \alpha_2 = \frac{n\beta + 2}{4}$$

$$\rho = \frac{2r}{n\beta}$$

$$\gamma_1 = \frac{\alpha_1 - 1}{\alpha_1} \quad ; \quad \gamma_2 = \frac{\alpha_2 - 1}{\alpha_2}$$

A l'aide de la relation :

$$\int_0^\infty \rho^5 \, e^{-\alpha\rho} \, L_{n+2}^5(\rho) \, d\rho = (-1)\alpha^{-6} \, \frac{[(n+2)!]^2}{(n-3)!} \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^{n-3}$$

et de l'identité :

$$\sum_{k=o}^{m} (-1)^k \, \frac{\alpha^{-k-6}}{(m-k)!k!} = \alpha^{-6} \, \frac{1}{m!} \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^m$$

nous pouvons évaluer les intégrales $I_n(\beta)$ et $J_n(\beta)$; elles valent

$$I_n(\beta) = -\frac{1}{4} A_n \left(B_{n,1}(\beta) + C_{n,1}(\beta)\right) \qquad \text{IV.A.24}$$

$$J_n(\beta) = -\frac{1}{4} A_n \left(B_{n,2}(\beta) + \frac{1}{2} C_{n,2}(\beta) - \frac{1}{8} D_{n,2}(\beta)\right) \qquad \text{IV.A.25}$$

où $A_n = \left[\frac{n}{(n^2-4)(n^2-1)}\right]^{\frac{1}{2}}$ IV.A.26

$$B_{n,i}(\beta) = \left(-\frac{2}{n\beta}\right) \left[\left\{ 24\alpha_i\gamma_i^2 + 18(n+2)\gamma_i + \frac{6}{\alpha_i}(n+2)(n+1) + \frac{(n+2)(n+1)n}{\alpha_i^2 \gamma_i} \right\} \gamma_i^n - 24\alpha_i + 6(n+2) \right] \qquad \text{IV.A.27}$$

$$C_{n,i}(\beta) = \left[24\gamma_i^2 + 24 \frac{\gamma_i}{\alpha_i}(n+2) + \frac{12(n+2)(n+1)}{\alpha_i^2} + \frac{4(n+2)(n+1)(n)}{\alpha_i^3 \gamma_i^3} + \frac{(n+2)(n+1)(n)(n-1)}{\alpha_i^4 \gamma_i^4} \right] \gamma_i^n - 24 \qquad \text{IV.A.28}$$

$$\text{et } D_{n,i}(\beta) = -\frac{n(n^2-1)(n^2-4)}{\alpha_i^6\ \gamma_i^6}\ \gamma_i^3\ \ \frac{n\beta}{2} \qquad \text{IV.A.29}$$

$$i = 1,2$$

Suivant les mêmes processus

$$I_k(\beta) = -(\tfrac{1}{4})\ A_k \left(B_{k,1}(\beta) + C_{k,1}(\beta)\right) \qquad \text{IV.A.30}$$

et

$$J_k(\beta) = -(\tfrac{1}{4})\ A_k \left(B_{k,2}(\beta) + \tfrac{1}{2}\ C_{k,2}(\beta) - \tfrac{1}{8}\ D_{k,2}(\beta)\right) \qquad \text{IV.A.31}$$

où

$$A_k = \left[\frac{k}{(1-e^{-2\pi/k})(1+k^2)(1+4k^2)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{IV.A.32}$$

et $B_{k,i}(\beta)$, $C_{k,i}(\beta)$ et $D_{k,i}(\beta)$ sont les relations IV.A.(27-29) avec $n = -\frac{i}{k}$ (ici k est le k - vecteur)

Dans le cas particulier où $\beta=1$, nous avons démontré que les relations IV.A.(24-25-30 et 31) se simplifient de la manière suivante :

$$I_n(\beta=1) = \left[\frac{n}{(n^2-1)(n^2-4)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[3 - \frac{19n^2+5}{n^2-1}\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^n\right] = I_n$$

$$J_n(\beta=1) = \left[\frac{n}{(n^2-1)(n^2-4)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[3 - \frac{135n^4-136n^2-80}{(n^2-4)^2}\left(\frac{n-2}{n+2}\right)^n\right] = J_n$$

$$I_k(\beta=1) = \left[\frac{k}{(1-e^{-2\pi/k})(1+k^2)(1+4k^2)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[3 + \frac{5k^2-19}{k^2+1} \times e^{-2 \arctan(k)/k}\right] = I_k$$

et

$$J_k(\beta=1) = \left[\frac{k}{(1-e^{-2\pi/k})(1+k^2)(1+4k^2)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[3 + \frac{80k^4-136k^2-135}{(1+4k^2)^2}\, e^{-2 \arctan (2k)/k}\right] = J_k$$

Les relations ci-dessus sont les relations simples obtenues par Baldereschi et Lipari (1971) quand $\beta=1$. Dans ce cas

$$s_1(\bar{\Delta},1) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|I_n|^2}{\bar{\Delta} + 1 - \frac{1}{n^2}} + \int_0^{\infty} dk \, \frac{|I_k|^2}{\bar{\Delta} + 1 + k^2} = s_1(\bar{\Delta})$$

et

$$s_2(\bar{\Delta},1) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|J_n|^2}{\bar{\Delta} + \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}} + \int_0^{\infty} dk \, \frac{|J_k|^2}{\bar{\Delta} + \frac{1}{4} + k^2} = s_2(\bar{\Delta})$$

Donc les relations IV.A.13 et 14 deviennent les relations simples de Baldereschi et Lipari.

$$\Delta E_d(1s) = -\frac{4}{5}\, \bar{\phi}(\mu_o,\mu_1,\mu_2)\left[s_1(0) + s_1(\bar{\Delta})\right] \qquad \text{IV.A.33}$$

et

$$\Delta E_d(2s) = -\frac{1}{10}\, \bar{\phi}(\mu_o,\mu_1,\mu_2)\left[s_2(0) + s_2(\bar{\Delta})\right] \qquad \text{IV.A.34}$$

Jusqu'ici nous avons étudié le problème du déplacement des raies 1s et 2s de la série excitonique diffuse dû à l'hamiltonien H_d. Nous avons employé le même processus pour déduire les relations suivantes à partir des expressions IV.A.(4 - 7).

$$\Delta E_f(1s) = -\frac{8}{5}\, \bar{\phi}(\mu_o,\mu_1,\mu_2)\; T_1(\bar{\Delta},\beta) \qquad \text{IV.A.35}$$

$$\Delta E_f(2s) = -\frac{1}{5}\, \bar{\phi}(\mu_o,\mu_1,\mu_2)\; T_2(\bar{\Delta},\beta) \qquad \text{IV.A.36}$$

$$\Gamma^f(1s) = \Phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2)\ \gamma_1(\bar{\Delta}, \beta) \qquad \text{IV.A.37}$$

$$\Gamma^f(2s) = \Phi(\mu_o, \mu_1, \mu_2)\ \gamma_2(\bar{\Delta}, \beta) \qquad \text{IV.A.38}$$

où

$$T_1(\bar{\Delta}, \beta) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|\mathbb{I}_n(\beta)|^2}{-\bar{\Delta} + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{n^2}} + \int_o^{\infty} dk\ \frac{|\mathbb{I}_k(\beta)|^2}{-\bar{\Delta} + \frac{1}{\beta} + k^2} \qquad \text{IV.A.39}$$

$$T_2(\bar{\Delta}, \beta) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|\mathbb{J}_n(\beta)|^2}{-\bar{\Delta} + \frac{1}{4\beta} - \frac{1}{n^2}} + \int_o^{\infty} dk\ \frac{|\mathbb{J}_k(\beta)|^2}{-\bar{\Delta} + \frac{1}{4\beta} + k^2} \qquad \text{IV.A.40}$$

$$\gamma_1(\bar{\Delta}, \beta) = \frac{8}{5}\,\pi\,\frac{|\mathbb{I}_k(\beta)|^2}{k} \qquad \text{IV.A.41} \qquad k = \left(\bar{\Delta} - \frac{1}{\beta}\right)^{1/2}$$

$$\gamma_2(\bar{\Delta}, \beta) = \frac{1}{5}\,\pi\,\frac{|\mathbb{J}_k(\beta)|^2}{k} \qquad \text{IV.A.42} \qquad k = \left(\bar{\Delta} - \frac{1}{4\beta}\right)^{1/2}$$

Les intégrales $\mathbb{I}_n(\beta)$ et $\mathbb{J}_n(\beta)$ sont semblables à celles de IV.A.20 et 21

$$\mathbb{I}_n(\beta) = (\beta)^{-3/2} \int_o^{\infty} R_{n2}(r)\left[\left(\frac{r}{\beta} + \frac{r^2}{\beta^2}\right) e^{-\frac{r}{\beta}}\right] dr \qquad \text{IV.A.43}$$

$$\mathbb{J}_n(\beta) = (\beta)^{-3/2} \int_o^{\infty} R_{n2}(r)\left[\left(\frac{r}{\beta} - \frac{r^2}{2\beta^2} - \frac{r^3}{(2\beta)^3}\right) e^{-\frac{r}{2\beta}}\right] dr \qquad \text{IV.A.44}$$

Quand $\beta=1$

$$\mathbb{I}_n(\beta) = I_n \quad ; \quad \mathbb{J}_n(\beta) = J_n$$

$$\mathbb{I}_k(\beta) = I_k \quad ; \quad \mathbb{J}_k(\beta) = J_k$$

Pour $\beta=1$, nous obtenons les relations simples de Baldereschi et Lipari pour les séries fines

$$\Delta E_f(1s) = -\frac{8}{5}\,\phi(\mu_0,\mu_1,\mu_2)\;T_1(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.A.45}$$

$$\Delta E_f(2s) = -\frac{1}{5}\,\phi(\mu_0,\mu_1,\mu_2)\;T_2(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.A.46}$$

$$\Gamma^f(1s) = \phi(\mu_0,\mu_1,\mu_2)\;\gamma_1(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.A.47}$$

$$\Gamma^f(2s) = \phi(\mu_0,\mu_1,\mu_2)\;\gamma_2(\bar{\Delta}) \qquad \text{IV.A.48}$$

Dans ces relations $T_1(\bar{\Delta})$, $T_2(\bar{\Delta})$, $\gamma_1(\bar{\Delta})$ et $\gamma_2(\bar{\Delta})$ sont les expressions IV.A.(39-42) quand $\beta=1$.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode combinée de TB - OPW pour calculer la structure électronique du bromure cuivreux. Le schéma de bandes de CuBr ainsi calculé présente des bandes de conductibilité similaires, mais des bandes de valence différentes de celles de CuCl. Nous avons donné une explication satisfaisante pour cette similitude et de cette différence entre les deux cas. A l'aide de notre schéma de bandes nous avons d'une part réussi à interpréter la plupart des données expérimentales existantes et d'autre part, nous avons prévu les résultats d'expériences qui ne sont pas encore faites. C'est le cas de l'absorption des rayons - X mous, où nous avons donné les positions prévues des excitons de coeur, positions que l'on ne peut pas confirmer à l'heure actuelle en raison des difficultés techniques.

Nous avons aussi étudié l'effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence en perturbation suivant les trois directions principales. L'effet du champ magnétique sur le bas de la bande de conductibilité et le sommet de la bande de valence, nous permet de calculer les facteurs gyromagnétiques. Ces valeurs sont comparables aux valeurs expérimentales.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de la dégénérescence de la bande de valence sur les états excitoniques. Nous avons étendu les calculs pour tenir compte des cas où les deux séries (diffuse et fine) excitoniques n'ont pas les mêmes rayons de Bohr effectifs. Notre étude montre que les déplacements des états 1s et 2s des séries fines et diffuses par rapport aux séries hydrogénoïdes sont sensibles aux trois facteurs :

1) l'anisotropie de la masse à Γ_8

2) le couplage spin-orbite ($\overline{\Delta}$)

et 3) le rapport (β) des rayons de Bohr effectifs des deux séries.

Ces trois facteurs contribuent à des élargissements des états 1s et 2s de la série fine en raison de l'interaction de ces états avec le continuum de la série diffuse.

A l'aide du schéma de bandes de CuBr nous avons calculé les déplacements des états 1s et 2s des deux séries excitoniques. Le déplacement de l'état 1s de la série diffuse par rapport à la série hydrogénoïde est comparable à la valeur expérimentale. L'accroissement calculé dû à l'effet d'interaction de l'état 1s de la série fine avec le continuum de la série diffuse est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale du rapport de la largeur à mi-hauteur de cet état à l'état correspondant de la série diffuse. De notre étude, il ressort que l'effet de l'absence de la symétrie d'inversion sur les séries excitoniques est non perceptible. Une étude similaire des états excitoniques de Cu I est aussi faisable. Malheureusement, à l'heure actuelle les paramètres de masse effective de Cu I ne sont pas connus.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

AUSTIN B.J., HEINE V. et SHAM L.J., 1962, Phys. Rev., 127,276
BALDERESCHI A. et LIPARI N.O., 1970, Phys.Rev.Letters, 25,373
Ibid 1971, Phys.Rev.B, 3,439
BASSANI F., KNOX R.S. et FOWLER W.B., 1965, Phys.Rev, 137,A1217
BLOCH F., 1928, Z.Phys., 52,55
BONNELLE C., 1967, J.Phys., 28,C3-65
BORN M. et HUANG K., 1968, Dynamical Theory of Crystal, Lattices, Oxford University Press.
BRAUNSTEIN R. et KANE E.O., 1959, J.Phys.Chem.Solids, 8,280
BRUST D., PHILLIPS J.C. et BASSANI F., 1962a, Phys.Rev.Letters 9,94
BRUST D., COHEN M.L. et PHILLIPS J.C., 1962b, Phys.Rev.Letters 9,389
BRUST D., 1964, Phys.Rev., 134,A1237
BURDICK.G.A., 1963, Phys.Rev., 129,138
CALABRESSE E. et FOWLER W.B., 1973, Phys.Satat.Sol(b), 56,621
CALLAWAY J., 1957, J.Electronics, 2,330
CARDONA M., 1963, Phys.Rev., 129,69
CASELLA R.C., 1956, Phys.Rev., 104,1260
CERTIER M., WECKER C. et NIKITINE S., 1968, 9th International Conf.Phys.Semi-conductors, Moscou, 1,466
- Ibid - , 1969, J.Phys.Chem. Solids, 30,2135
COHEN M.L. et HEINE V., 1961, Phys.Rev., 122,1821
COHEN M.L. et BERGSTRESSER T.K., 1966, Phys.Rev., 141,789
COLLINS T.C., EUWEMA R.N. et De WITT J.S., 1967, II.VI semi-conducting conpounds (ed. THOMAS D.G.), W.K.Benjamin Inc , New York, P. 598
CORET A., LEVY R., GRUN J.B., MYSROVITZ A. et NIKITINE S., 1966, Phys.Letters, 20,576
CORNWELL J.F., 1969, Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, North-Holland, Amsterdam
DAHL J.H. et SWITENDICK A.C., 1966, J.Phys.Chem.Solids, 27,931
DEMANGEAT C., GAUTIER F. et RIEDINGER R., 1972, J.Phys., Colloque C3, C3-251

DOGGETT G., 1966, J.Phys.Chem.Solids, 27,99
DRESSELHAUS G., 1955, Phys.Rev., 100,580
Ibid , 1956, J.Phys.Chem.Solids, 1,24
DRESSELHAUS G., KIP A.F. et KITTEL C., 1955, Phys.Rev., 98,368
ELLIOT R.J., 1954, Phys.Rev., 96,280
FANO U., 1935, Nuovo cimento, 12,156
Ibid 1961, Phys.Rev., 124,1866
FOWLER W.B., 1963, Phys.Rev., 132,1591
GAUTIER F., 1967, J.Phys.(colloque), 28,C3-3
Ibid 1971, J.Phys.F : Metal Phys., 1,755
HERMAN F., 1952, Phys.Rev., 88,1210
Ibid 1955, J.Electronics, 1,103
HERMAN F. et CALLAWAY J., 1953, Phys.Rev., 89,518
HERMAN F., KORTUM R.L., KUGLIN C.D. et SHAY J.L., 1967, II-VI semi-conducting conpounds (ed. THOMAS D.G.) Benjamin, New York, P.503
HERMAN F., KORTUM R.L., KUGLIN C.D., van DYKE J.P. et SKILLMAN, 1968, Methods in Computational Phys. (ed. EDLER B., FERNBACH S. et ROTENBERG R.) Academic Press, New York, 8,193
HERRING C., 1940, Phys.Rev., 57,1169
HOWALD L.P., 1958, Phys.Rev., 105,1233
IN YU C., GOTO T. et UETA M., 1973, J.Phys.Soc.J., 34,693
ISHII T., SATO S., MATSUKAWA T., SAKISAKA Y. et SAGAWA T., 1972, J.Phys.Soc.Japan, 32,1440
JAIN K.P., 1965, Phys.Rev., 139,A544
JUNG C., LEWONCZUK S., RINGEISSEN J. et NIKITINE S., 1972, Rev. de Phys. Appliquée, 7,43
KANE E.O., 1956, J.Phys.Chem.Solids, 1,82
Ibid 1957, Ibid , 1,249

KHAN M.A., 1970, J.Phys.Chem.Solids, 31,2309
Ibid , 1972, Solid State Comm., 11,584
Ibid , 1973, J.Phys.(à paraître en juillet)
KITTEL C., 1963, Quantum Theory of Solids, Wiley, New York P.282
KNOX R.S. et BASSANI F., 1961, Phys.Rev., 124,652
KOHN W. et RUSTUKER N., 1954, Phys.Rev., 94,1111
KONO S., ISHII T., SAGAWA T. et KOBAYASI, 1972, Phys.Rev. Letters, 28,1385
- Ibid ---------- , 1973, Phys.Rev.B (à paraître)
KORRINGA J., 1947, Physica, 13,392
KRUG J. et SIEG L., 1952, Z. Naturforsch., 7a,369
KUNTZ A.B. et van SCIVER W.J., 1966, Phys.Rev., 142,462
LANDAU L.D. et LIFSHITZ E.M., 1965, Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford
LEWONCZUK S., RINGEISSEN J. et NIKITINE S., 1971, J.Phys., 32,941
LIPARI N.O. et BALDERESCHI A., 1971, Phys.Rev.B , 3,2497
LIU L., 1962, Phys.Rev., 126,1317
LOWTHER J.E., 1972, Phys.Stat.Soli (b), 52,639
LUTTINGER J.M. et KOHN W., 1955, Phys.Rev., 97,869
MATHEISS L.F., 1962, Bull.Anu.Phys.Soc.II, 8,222
MORITA A., 1949, Sci.Rep.Tohoku Univ., 33,92
MORSE P.M., 1956, Proc.Natt. Acad.Sci., 42,276
NIKITINE S., 1959, Phys.Mag., 4,1
Ibid , 1962, Prog in semi-conductors, 6,233
NIKITINE S. et RNGEISSEN J., 1965, J.Phys.Rad., 26,171
ONODERA Y., 1971, Phys.Rev.B , 4,2751
PARMENTER R.H., 1955, Phys.Rev., 100,573
PHILLIPS J.C., 1966, J.Phys.Soc.Japan, 21(suppl.),3
PHILLIPS J.C. et KLEINMAN L.,1959, Phys.Rev., 116,287
PREVOT B., CARABATOS C. et LEROY M., 1972, C.R.Acad.Sc., Ser.B, 274,707

REITZ J.R., 1957, Phys.Rev., 105,1233
RICE O.K., 1933, J.Chem.Phys., 1,375
ROTH L.M., 1960, Phys.Rev., 118,1534
SATO S., ISHII T., NAGAKURA I., AITA O., KAKAI S., YOKOTA M., ICHIKAWA K., MATSOUKA G., KONO S. et SAGAWA T., 1971, J.Phys.Soc.Japan, 30,459
SCHIFF L., 1955, Quantum Mechanics, Mc Graw HILL,New York, P.293
SHINDO K., MORITA A et KAMIMURA H., 1965, J.Phys.Soc.Japan 20,2054
- Ibid - , 1966, J.Phys.Soc.Japan 21,2748
SLATER J.C., 1937, Phys.Rev., 51,846
Ibid , 1951, Phys.Rev., 81,385
Ibid , 1965, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol.2, Mc Graw Hill, New York
SLATER J.C., 1968, Methods in Computational Phys., (ed. ADLER B., FERNBACH S. et ROTENBERG M.) Academic Press, New York, 8,1
SONG K.S., 1967a, J.Phys., 29,195
Ibid , 1967b, J.Phys.Chem.Solids, 28,2003
Ibid , 1967c, Thèse, Strasbourg
SUGA S., KODA T. et MITANI T., 1971, Phys.Stat.Sol.(b),48,753
WALLACE P.R., 1947, Phys.Rev., 71,622
WATSON R.E., 1959, M.I.T. Technical Report N°12
Ibid , 1960a, Phys.Rev., 118,1036
Ibid , 1960b, Phys.Rev., 119,1934
WATSON R.E. et FREEMAN A.J., 1961, M.I.T. Quarterly Report N°42
WECKER C., 1972, Thèse de 3ième cycle, Strasbourg
WECKER C., CERTIER M. et NIKITINE S., 1971, J.Phys., 32,63
WOOD J.C., 1960, Phys.Rev., 117,714
ZIMAN J.M., 1971, Solid State Phys. (ed. EHRENREICH H., SEITZ F. et TURNBULL D.) Academic Press, New York,26,1